

ARBEITSBERICHT

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

**Modifizierte Lignosulfonsäuren (LSS) als Bindemittel für die
Herstellung von witterungsbeständigen Holzwerkstoffen**

von

Ralph Lehnert und Okko Ringena



**Bundesforschungsanstalt
für Forst- und Holzwirtschaft**

und

**Zentrum Holzwirtschaft
der
Universität Hamburg**

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg
Hausadresse: Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg
Postadresse: Postfach 80 02 09, 21002 Hamburg

Tel: 040 / 73962-500
Fax: 040 / 73962-502
Email: holzchemie@holz.uni-hamburg.de
Internet: <http://www.bfaffh.de/>

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

**Modifizierte Lignosulfonsäuren (LSS) als Bindemittel für die
Herstellung von witterungsbeständigen Holzwerkstoffen**

von

Ralph Lehnen und Okko Ringena

Arbeitsbericht des Instituts für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
Ökonomie 2005 /1

Hamburg, Januar 2005

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt

*Modifizierte Lignosulfonsäuren (LSS) als
Bindemittel für die Herstellung von
witterungsbeständigen Holzwerkstoffen*

Förderkennzeichen 18685

Hamburg, Januar 2005

Abschlussbericht

Thema:

Modifizierte Lignosulfosäuren (LSS) als Bindemittel für die Herstellung von witterungsbeständigen Holzwerkstoffen

Förderkennzeichen:

18685

Zuwendungsempfänger:

Universität Hamburg

Laufzeit des Vorhabens:

01.08.2002 bis 31.10.2004

Berichtszeitraum:

01.08.2002 bis 31.12.2004

Bearbeiter und Ansprechpartner:

Dr. Ralph Lehnen/Dipl. Holzwirt Okko Ringena

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

Leuschnerstr. 91

21031 Hamburg

Dr. Matthias Schulte/Dipl. Holzwirt Gerd Pfizenmayer

WERZALIT AG + Co. KG

Gronauer Str. 70

71720 Oberstenfeld

Dr. Andreas Krumbiegel

Chemische Werke Zell-Wildshausen

Sandhofer Str. 176

68305 Mannheim

Projekt gefördert durch die **Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)**

Inhaltsverzeichnis

1	Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse	5
1.1	Einleitung	5
1.2	Elektrolyse der Ablaugen	7
1.3	Versuchsreihe Nr. 1	8
1.3.1	Ablaugenanalytik der ersten Versuchsreihe	9
1.3.1.1	Analytik der Gesamtablaugen	9
1.3.1.2	Ablaugenfraktionierung und Analytik	13
1.3.1.3	Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik	20
1.3.2	Leimanalytik der ersten Versuchsreihe	21
1.3.2.1	Laborkennwerte	21
1.3.2.2	Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK	22
1.3.2.3	Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit	25
1.3.3	Spanplattenprüfung der ersten Versuchsreihe	30
1.3.4	Schlussfolgerungen aus Leimanalytik und Spanplattenprüfung	34
1.4	Versuchsreihe Nr. 2	35
1.4.1	Ablaugenanalytik der zweiten Versuchsreihe	37
1.4.1.1	Analytik der Gesamtablaugen	37
1.4.1.2	Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik	39
1.5	Versuchsreihe Nr. 3	40
1.5.1	Ablaugenanalytik der dritten Versuchsreihe	41
1.5.1.1	Analytik der Gesamtablaugen	41
1.5.1.2	Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik	42
1.5.2	Leimanalytik der dritten Versuchsreihe	43
1.5.2.1	Laborkennwerte	43
1.5.2.2	Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK	44
1.5.2.3	Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit	46
1.5.3	Spanplattenprüfung	48
1.5.4	Schlussfolgerungen aus Leimanalytik und Spanplattenprüfung	50
1.6	Versuchsreihe Nr. 4	51
1.6.1	Ablaugenanalytik	52

1.6.1.1	Analytik der Gesamtablage	52
1.6.1.2	Ablaugenfraktionierung und Analytik	53
1.6.1.2	Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik	53
1.6.2	Leimanalytik.....	54
1.6.2.1	Laborkennwerte.....	54
1.6.2.2	Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK.....	55
1.6.2.3	Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit	58
1.6.3	Spanplattenprüfung	60
1.6.4	Schlussfolgerungen aus der Leimanalytik und Spanplattenprüfung.....	63
1.7	Zusammenfassung.....	64
2	Anhang	67

Abkürzungsverzeichnis:

η	intrinsische Viskosität
DDK	dynamische Differenzkalorimetrie
GPC	Größenausschlusschromatographie
HWS	Holzwerkstoffe
LH	Laubholz
LMUF	Lignin-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd
LUF	Lignin-Harnstoff-Formaldehyd
LS	Ligninsulfonat
LSS	Ligninsulfonsäure
Mg	Magnesium
Mg-LS	Magnesium-Ligninsulfonate
MUF	Melamin-Harnstoff-Formaldehyd
M_w	durchschnittliches Molekulargewicht
M_w/M_n	Polydispersität
OH_{phen}	phenolische Hydroxylgruppen
OMe	Methoxylgruppen
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
SC	Feststoffgehalt
UF	Harnstoff-Formaldehyd

1 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

1.1 Einleitung

Jährlich fallen weltweit über 50 Millionen Tonnen Lignin als Nebenprodukt bei der Zellstoffherstellung an. Der weitaus größte Teil des Lignins wird zur Energieerzeugung sowie der damit verbundenen Chemikalienrückgewinnung verbrannt. Lediglich ca. 2% der Gesamtmenge wird einer nicht-energetischen Nutzung zugeführt. Grundsätzlich muss eine stoffliche Verwertung allerdings mindestens eine der energetischen Nutzung äquivalente Wertschöpfung erzielen.

Trotz eines geringen Anteils von ca. 6% an der Gesamtzellstoffproduktion stammen über 90% der marktgängigen Lignine aus dem Sulfitprozess. Allerdings ist der Markt insbesondere für Magnesium-Lignosulfonate begrenzt, da hier die für manche Anwendungen notwendige Umfällung in andere Sulfonatformen erschwert ist. Darüber hinaus neigt Magnesium zur Ausbildung von Mischkristallen, wodurch Magnesium-Lignosulfonate häufig nicht kompatibel mit anderen Additiven in Zement-, Beton- oder Gipsformulierungen sind.

Der größte Anteil der marktgängigen Sulfitablaugen wird als Dispergiermittel verwendet. Darüber hinaus gab es bereits zahlreiche Versuche, Lignosulfonate auch im Bereich der Bindemittel zur Produktion von Holzwerkstoffen einzusetzen. Eine solcher Verwendung hätte zusätzlich zu ökologischen auch ökonomische Vorteile. Neben der Substitution von im Vergleich teureren Standardharzen würde die Schonung fossiler Rohstoffe erreicht. Allerdings weisen Standard-Sulfitablaugen in Abmischungen mit industrieüblichen Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd- oder Phenol-Formaldehyd-Harzen eine zu geringe Reaktivität auf. Dies führt neben verlängerten Presszeiten auch zu Problemen bezüglich der gestellten Forderungen nach Dimensionsstabilität und Hydrolysebeständigkeit der Holzwerkstoffe.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Überwindung dieser Nachteile stellt die elektrolytische Behandlung der Ablaugen dar. Die anodische Oxidation der Lignine kann zur Einführung neuer, reaktiver Gruppen führen. Allerdings fehlt in den bisher veröffentlichten Studien zur elektrochemischen Modifizierung von Biopolymeren und Ablaugen häufig sowohl eine

hinreichende Charakterisierung des Ausgangsmaterials als auch der resultierenden Produkte. Zusätzlich konnten besonders in den letzten Jahren signifikante Fortschritte auf dem Gebiet der Elektrolyse durch die Weiterentwicklung ionenselektiver Membranen erzielt werden.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde die Elektrolyse mittels eines von der Fa. Chemische Werke Zell-Wildshausen GmbH entwickelten und patentierten Verfahrens durchgeführt. Ziel war die Gewinnung von Lignosulfonaten mit erhöhter Reaktivität, welche in Bindemittelformulierungen auch ohne Fremdzusätze leichter miteinander vernetzen. Die elektrochemisch induzierten Modifikationen der Sulfitablaugen wurden zunächst mittels verschiedener analytischer Verfahren erfasst. Zur weiteren Strukturaufklärung folgte zusätzliche eine Fraktionierung der Ablaugen. Nach Aufklärung der chemischen und strukturellen Änderungen sollten die Struktur-Wirkungsbeziehungen der modifizierten Ablaugen als Bindemittel oder Bindemittelzusatz untersucht werden. Dieser analytische Teilabschnitt wurde durch die Universität Hamburg bearbeitet.

Abschließend fand eine Überprüfung der im Labor gewonnenen Erkenntnisse im Rahmen von industrienah hergestellten und geprüften Spanplatten mit den zuvor charakterisierten Referenzharzen und Lignin-Aminoharz-Abmischungen durch die Fa. Werzalit statt.

1.2 Elektrolyse der Ablaugen

Die Elektrolyse der Ablaugen erfolgte nach einem von der Firma Chemische Werke Zell-Wildshausen entwickelten Verfahren (Patent DE 4306260 C2, 1996). Eine schematische Darstellung der Elektrolyseanlage zeigt Abb. 1. Die Anode besteht aus IrO_2 -beschichtetem Titan, die Kathode aus Nickel. Die Reaktionsräume werden durch eine kationenselektive Gore Membran mit einer Fläche von 4 m^2 voneinander getrennt. Die Jahreskapazität der Elektrolyseanlage liegt bei ca. 1000-3000 t.

Durch den Anodenraum wird die ca. 40%ige Ablaugenlösung im Kreislauf gepumpt. Als Rohstoff wurde in allen Untersuchungen Ablauge aus einem sauren Magnesiumbisulfidtaufschluss von Buchenholz verwendet. Nach einer vorgeschalteten Reinigung der Ablauge von Schwebstoffen wurden die Proben wechselnden Elektrolysebedingungen ausgesetzt. Im Rahmen der Untersuchung wurden sowohl Reaktionsdauer und Stromdichte der Elektrolysebehandlung als auch der pH-Wert des Anolyten variiert. Als Katholyt diente immer 20%ige Schwefelsäure. Während der Elektrolyse kommt es zu einer Abwanderung von Mg-Ionen aus dem Anodenraum, wobei aus dem Mg-Ligninsulfonat (MgLS) Ligninsulfonsäure (LSS) entsteht. Wegen der anodisch entstehenden Sauerstoff-Radikale sollte das Lignin z. T. oxidiert werden.

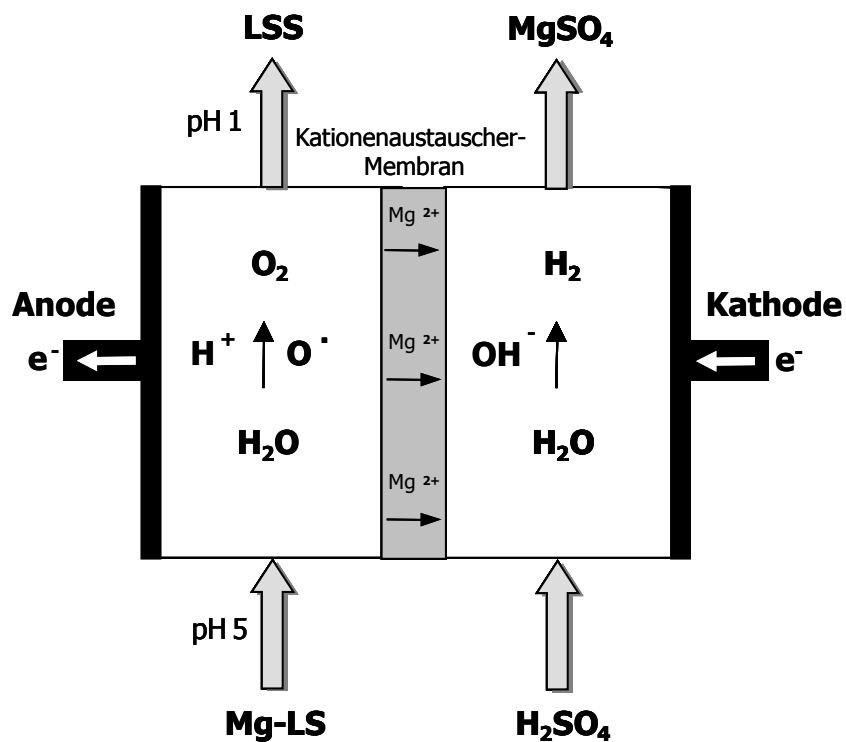


Abb. 1. Prinzip der elektrolytischen Behandlung von Magnesiumligninsulfonat-Ablaugen nach dem CWZ-Prozess.

1.3 Versuchsreihe Nr. 1

In der ersten Versuchsreihe wurden 3 unterschiedlich behandelte Ablaugen untersucht. Neben einer unbehandelten Referenzablauge (LH pH 5) erfolgte die Materialausschleusung der elektrolytisch modifizierten Ablaugen nach 100 min (LH pH 2,5) bzw. 185 min (LH pH 1).

Entscheidend für die Ausbildung des Netzwerkes in späteren Leimformulierungen sind dabei die Ligninbestandteile der Ablaugen, so dass diese den Schwerpunkt der Analytik bildeten. Im Anschluss daran wurden die Ablaugen in MUF-Harzen eingesetzt. Diese Harzformulierungen wurden ebenfalls analytisch charakterisiert und anschließend in Spanplatten verpresst und geprüft.

Wesentliche Ergebnisse der Analytik der ersten Versuchsreihe wurden bereits in Fachzeitschriften zur Veröffentlichung eingereicht (2.4). Details der angewendeten Material und Methoden, sowie ausführliche Diskussionen aller erhaltenen Ergebnisse werden dort ebenfalls vorgenommen, so dass im Folgenden nur ausgewählte, grundlegende Folgerungen dargestellt werden. Die angegebenen Messergebnisse beruhen jeweils auf Mittelwerten aus mindestens drei Einzelbestimmungen.

Elektrolysebedingungen:

Anolyt:	Magnesiumbisulfitablauge, 44%ig, pH 5
Katholyt:	20%ige Schwefelsäure
Zellspannung der Einzelzellen:	12-13 V
Kreislaufvolumen:	320 l
Stromstärke:	500 A
Stromdichte:	125 mA/cm ²
Temperatur:	60°C

Proben- bezeichnung	Elektrolyse- dauer (min)	End pH
LH pH 5	0	5
LH pH 2,5	100	2,5
LH pH 1	185	1

1.3.1 Abaugenanalytik der ersten Versuchsreihe

1.3.1.1 Analytik der Gesamtablaugen

Die Elektrolysebehandlung bewirkt einen signifikanten Abfall des pH-Wertes der modifizierten Abaugen. Nach dreistündiger Elektrolyse fällt der pH-Wert von 5 auf unter 1 ab (Abb. 2). Diese pH-Wert-Erniedrigung resultiert hauptsächlich aus der Demineralisierung des Anolyten, welche anhand der Abnahme des Aschegehaltes von ursprünglich 12% auf ca. 6% verfolgt werden kann. Die Reduzierung des Aschegehaltes beruht wiederum auf der Ausschleusung von Magnesiumionen aus der Ablauge. Entsprechend fällt die Magnesiumionenkonzentration von anfänglich 5,7% auf 3,5% nach 180 Minuten Elektrolysedauer (Tab. 1). Des Weiteren kann vermutet werden, dass es in Folge der anodischen Oxidation zur Einführung zusätzlicher Carboxylgruppen kommt, welche ebenso zur Absenkung des pH-Wertes beitragen.

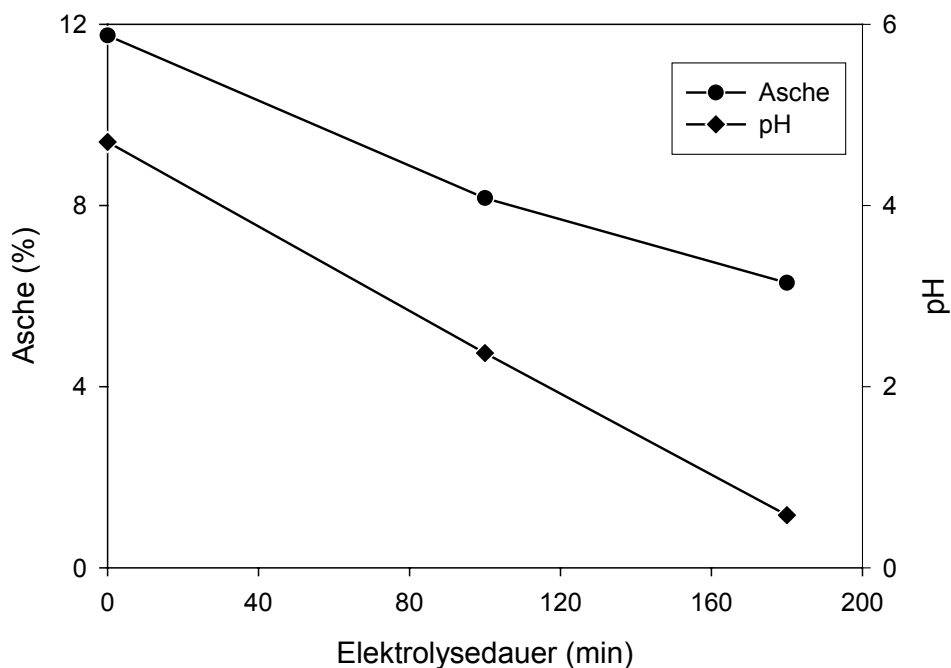


Abb. 2. Einfluss der Elektrolysedauer auf Aschegehalt und pH-Wert.

Darüber hinaus folgt aus den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen, dass die Elektrolyse keinen signifikanten Einfluss auf Zusammensetzung und funktionelle Gruppen der Ablauge hat. Der geringe Anstieg des Feststoffgehaltes ist eine Folge der Verdunstung von Wasser während der Elektrolyse bei 60°C. Der leichte Anstieg des relativen Ligninanteils in der Ablauge resultiert

aus der Magnesiumabnahme. Annähernd identische Ergebnisse von Elementaranalytik sowie für die Gehalte an phenolischen Hydroxyl- und Methoxylgruppen weisen auf eine weitestgehend unveränderte Ligninstruktur hin. Die geringen Änderungen sind Folge der verhältnismäßig hohen Oxidationsstabilität des Lignins unter sauren Bedingungen. Die Auswirkungen einer pH-Wert-Anhebung werden in den Versuchsreihen Nr. 2+3 näher beschrieben.

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Ablaugen; alle Werte sind Prozentangaben bezogen auf den Feststoffgehalt.

	Ablauge		
	LH pH 5	LH pH 2.5	LH pH 1
Mg¹	5.9	4.1	3.5
SC²	41.2	43.3	44.3
LS³	42.3	46.4	48.3
C⁴	39.3	39.6	39.7
H⁴	5.2	5.1	5.1
O⁴	47.4	46.5	46.1
S⁴	7.8	8.6	8.6
N⁴	0.3	0.3	0.4
OH_{phen}⁵	3.8	3.9	4.0
OMe⁵	15.9	15.1	15.5

¹ Mg-Gehalt bestimmt mittels AAS

² Feststoffgehalt, bestimmt nach Tappi Vorschrift T 650 om-89 über 15 Stunden

³ Lignosulfonatanteil

⁴ bezogen auf organischen Anteil des Feststoffes

⁵ phenolische Hydroxyl- und Methoxylgruppen bezogen auf Lignosulfonat-Anteil

Die Molekulargewichte der unterschiedlich behandelten Ablaugen wurden mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) bestimmt. Als Laufmittel diente DMSO:Wasser (9:1) unter Zugabe von 0,05 mol LiBr. Die heterogene Zusammensetzung der Ablaugen verhindert die Berechnung absoluter Molmassen. Abbildung 3 zeigt die mittels eines UV-Detektors aufgezeichneten Elutionsprofile der drei Ablaugen. Die Elektrolyse bewirkt eine progressive Erhöhung der Schulter im Bereich zwischen 22 und 28 ml. Dies deutet auf elektrolytisch induzierte Kondensationsreaktionen hin. Im Bereich hoher Elutionsvolumina sind die Unterschiede im Vergleich dazu gering.

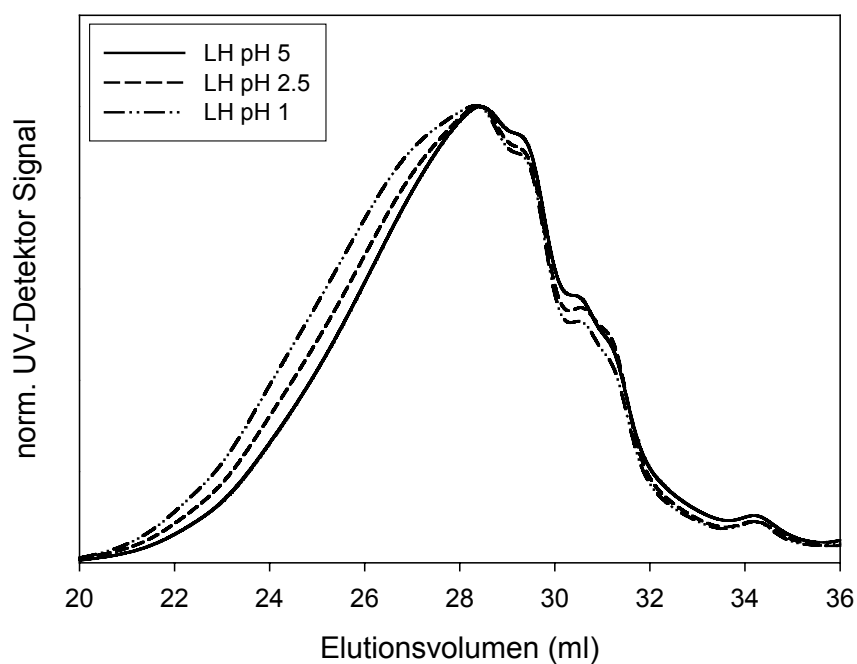


Abb. 3. Einfluss der Elektrolyse auf das Elutionsvolumen der unterschiedlich behandelten Abläugen.

Die mittels konventioneller Kalibrierung errechneten durchschnittlichen Molekulargewichte (M_w) und Polydispersitäten (M_w/M_n) sind in Tab. 2 wiedergegeben. Für die Ausgangsablauge LH pH 5 wird ein M_w von 5700 g/mol errechnet. Nach einer 100 minütigen Elektrolysebehandlung steigt dieser Wert auf 6500 g/mol an, um nach 180 Minuten sogar 7400 g/mol zu erreichen. Der ca. 30%ige Anstieg des Molekulargewichts wird dabei allerdings nicht von einer Abnahme des Gehalts an phenolischen OH-Gruppen begleitet (Tab. 1). Dies lässt vermuten, dass die Kondensationsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen ohne Beteiligung der freien Hydroxylgruppen des Rings ablaufen.

Tab. 2. Molekulargewichte, Polydispersitäten und Wiederfindungsraten der unterschiedlichen Abläugen ermittelt über GPC.

Ablauge	M _w	M _n	M _w /M _n	Wiederfindung (%)
	(g/mol)			
LH pH 5	5700	980	5.8	49
LH pH 2.5	6500	1100	5.9	55
LH pH 1	7400	1200	6.2	58

Die Ladungsdichte ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung polyelektrolytischer Systeme. Diese Analytik ermöglicht Aussagen bezüglich des Atombindungscharakters und liefert damit Hinweise z.B. über die dispergierende Wirkung von Polymeren. Entscheidend für die Ausprägung der Ladungsdichte sind die Säuregruppen. In den untersuchten Ablaugen finden sich neben den Sulfonsäure- auch Carboxyl- sowie phenolische OH-Gruppen. Diese sauren Gruppen können mittels der Polyelektrolyt-Titration im pH-Bereich zwischen 1-11 unterschieden werden (Abb. 4).

Im Bereich unter pH 3 dissoziieren die Sulfonsäuregruppen, von pH 3-6 die Carbonsäuregruppen und im Bereich pH 8-11 die phenolischen OH-Gruppen. Generell sind die Ladungsdichten der elektrolysierten Ablaugen dabei höher, obwohl weder zusätzliche Sulfonsäuregruppen, noch ein deutlicher Anstieg der OH_{phen}-Gruppen nachgewiesen wurde. Dies deutet auf die Einführung von Carbonsäuregruppen als Folge der anodischen Oxidation hin. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass sich die Ladungsdichteunterschiede erst im Bereich pH 3-5 herausbilden und anschließend nicht mehr wesentlich verändern.

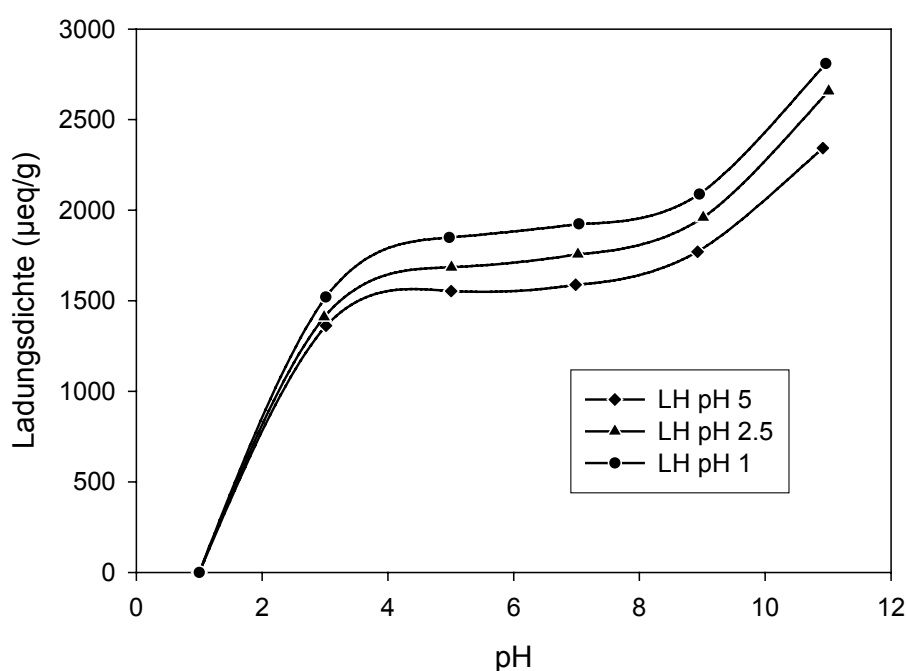


Abb. 4. Ladungsdichte der unterschiedlich modifizierten Ablaugen im Bereich zwischen pH 1-11; die Werte sind auf den Lignosulfonatgehalt normalisiert.

Um einen Einfluss des unterschiedlichen Magnesiumgehaltes der Proben auszuschließen, wurden diese in einer weiteren Untersuchung entsalzt. Die anschließend bestimmten Ladungsdichten waren jeweils deutlich erhöht, die elektrolytisch bedingten Unterschiede allerdings immer noch vorhanden (Abb. nicht gezeigt).

1.3.1.2 Ablaugenfraktionierung und Analytik

Die bereits angesprochenen Schwierigkeiten bei der Analytik von komplexen Substanzmischungen, sowie ein evtl. Einsatz reiner Ligninfraktionen in späteren Bindemittelformulierungen erfordern ein geeignetes Trennungsverfahren der Ablaugenbestandteile. Die Isolierung sollte dabei so schonend wie möglich ablaufen, da es ansonsten zu sekundären Veränderungen in Bezug auf Zusammensetzung, Struktur und Größe der Ablaugenbestandteile kommen kann.

Viele Untersuchungen beschreiben die Fraktionierung von Sulfitablaugen mit unterschiedlichsten Methoden. In dieser Studie wurden 2 vielversprechende Techniken auf ihre Eignung überprüft. Die Erkenntnisse dieser Teiluntersuchung wurden im Rahmen einer Veröffentlichung detailliert diskutiert (s. Anhang 2.3). Im Folgenden werden nur die Ergebnisse nach Trennung mittels Ultrafiltration (UF) besprochen.

Für die Fraktionierung wurde eine Pellicon 2 Ultrafiltrationsanlage der Fa. Millipore zusammen mit 4 Membranen mit nominellen Trenngrenzen von 100 kD, 50 kD, 10 kD und 1 kD verwendet. Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Ablaugenfraktionierung mittels Ultrafiltration. Auf diese Weise generiert man 5 Fraktionen, welche anschließend näher untersucht wurden.

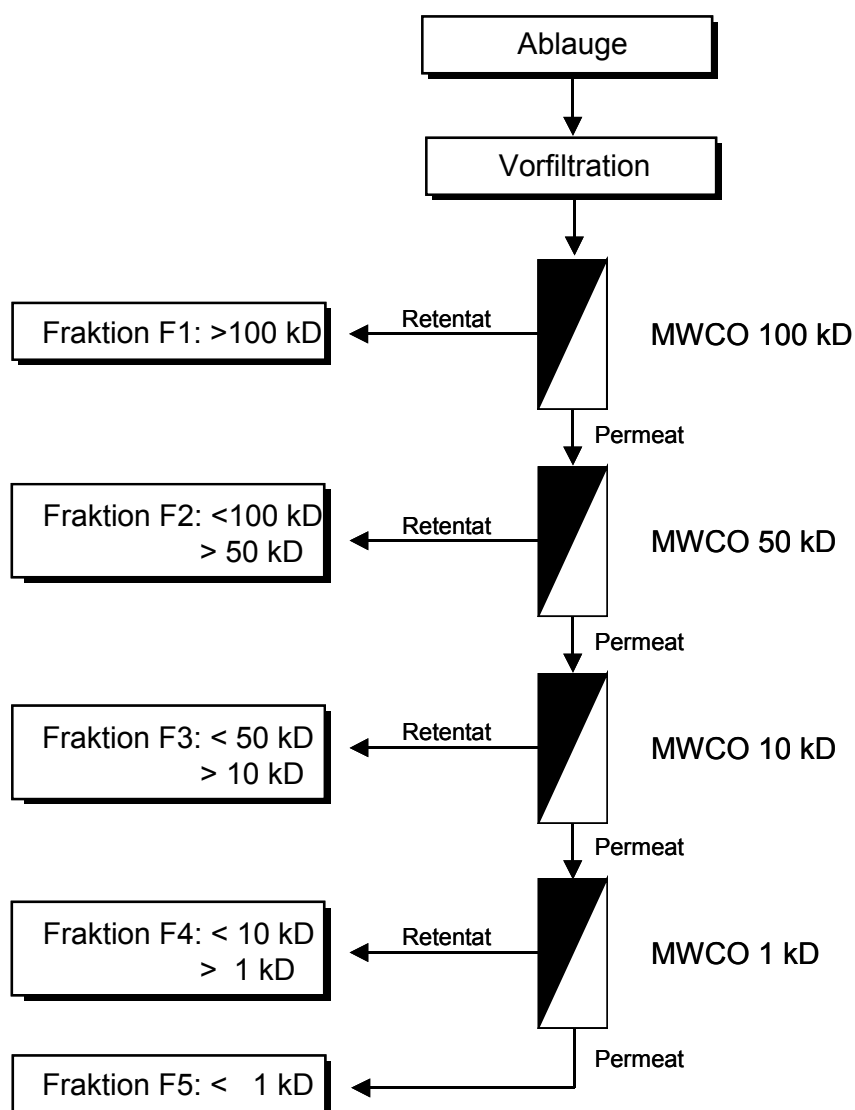


Abb. 5. Schematische Darstellung der Ablaugenfractionierung mittels Ultrafiltration.

Für alle Ablaugen wurden hohe Wiederfindungsraten nach der Fraktionierung erzielt (LH pH 5: 93%; LH pH 2.5: 93%; LH pH 1: 96%). Die Verteilung der relativen Massenanteile der einzelnen Fraktionen zeigt Abb. 6. Unabhängig von der elektrochemischen Behandlung ergibt sich dabei eine bimodale Verteilung des Ablaugenmaterials über die Fraktionen. Annähernd 90% des Feststoffs werden in den niedermolekularen Fraktionen F4 und F5 gefunden, knapp 10% in der hochmolekularen Fraktion F1. Die Fraktionen F2+F3 enthalten zusammen lediglich 2-5%. Verschärfte Elektrolysebedingungen bewirken dabei einen leichten Anstieg des Massenanteils der hochmolekularen Fraktionen und eine entsprechende Abnahme der niedermolekularen Bestandteile. Diese Ergebnisse zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen GPC-Untersuchungen.

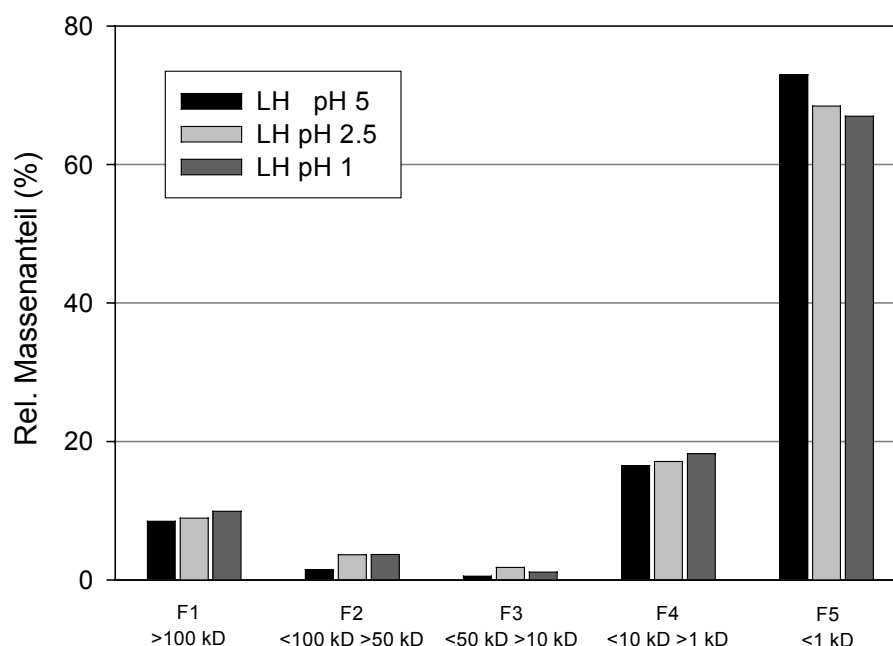


Abb. 6. Relativer Masseanteil der festen Abaugenbestandteile nach Trennung mittels Ultrafiltration.

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der Abaugenfraktionen zeigt Tab. 3. Aufgrund der vorangegangenen Trennung ist eine Zuordnung der elektrochemisch induzierten Änderungen zu den einzelnen Fraktionen möglich. Die Fraktionen F1-F4 der unbehandelten Ablauge weisen im Gegensatz zur Fraktion F5 niedrige Magnesiumgehalte auf. Folglich ist die elektrolytisch induzierte Abtrennung des Magnesiums in der Fraktion F5 am deutlichsten ausgeprägt.

Entsprechend der Ligninbestimmung enthalten die Fraktionen F1 und F2 annähernd reine Lignosulfonate. In den elektrolysierten Ablaugen sind die Werte aufgrund der Magnesiumabtrennung leicht erhöht. Dieser Unterschied wird besonders bei der niedermolekularen Fraktion F5 deutlich. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen wiederum gute Übereinstimmung mit den Ligningehalten. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ablaugen sind gering.

Der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht, Sulfonierungsgrad und Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von Lignosulfonaten ist aus anderen Untersuchungen bekannt. Bei allen Ablaugen nimmt mit abnehmendem Molekulargewicht der Gehalt von Sulfonsäuregruppen

zu. Parallel zum Sulfonierungsgrad steigt auch der Gehalt an phenolischen OH-Gruppen. Unterschiede zwischen den einzelnen Ablaugen finden sich deutlich ausgeprägt nur bei den Fraktionen F1 und F5. Während der OH-Gehalt in F1 mit zunehmender Elektrolyseintensität abnimmt, verhält es sich in F5 genau entgegengesetzt.

Tab. 3. Chemische Charakterisierung der einzelnen Ablaugenfraktionen nach Ultrafiltration; alle Werte als Prozentangaben.

Fraktion	Mg	rel. LS Anteil	Elementarzusammensetzung ¹					OH _{phen} ²	OMe ²	
			C	H	O	S	N			
LH pH 5	F1	1.8	98.5	54.1	5.7	35.1	4.6	0.6	2.9	16.8
	F2	2.1	97.5	50.6	6.2	37.7	5.0	0.5	3.0	15.3
	F3	2.4	92.9	49.2	5.9	39.1	5.3	0.5	3.0	15.3
	F4	2.7	82.1	47.6	6.1	39.0	7.0	0.3	3.4	12.7
	F5	7.9	24.0	28.0	4.6	59.4	7.8	0.2	4.2	16.1
LH pH 2.5	F1	1.6	99.0	50.9	6.0	38.3	4.2	0.5	2.7	15.1
	F2	1.9	99.0	50.6	5.9	40.2	5.0	0.5	2.7	14.4
	F3	1.9	98.7	50.6	5.7	37.8	5.6	0.4	2.8	14.0
	F4	2.5	86.7	46.3	5.5	41.0	7.0	0.2	3.3	13.2
	F5	5.0	27.1	28.9	5.1	57.5	8.5	0.1	4.7	14.9
LH pH 1	F1	1.7	99.2	53.5	5.8	35.9	4.5	0.3	2.6	15.4
	F2	1.9	99.4	51.7	5.8	37.0	5.3	0.2	2.9	14.5
	F3	1.9	97.4	49.6	5.7	38.9	5.7	0.0	2.9	13.5
	F4	2.2	87.6	47.5	5.6	40.0	7.1	0.0	3.5	13.5
	F5	3.8	31.6	28.9	5.0	57.7	8.4	0.2	4.9	14.8

¹bezogen auf den organischen Anteil

²bezogen auf den Lignosulfonat-Anteil

Ein Vergleich der Methoxylgruppengehalte der jeweiligen Fraktionen zeigt eine leichte Demethoxylierung als Folge der elektrochemischen Behandlung. Grundsätzlich findet die Abspaltung von Methoxylgruppen bevorzugt in alkalischem Medium statt, so dass die Unterschiede gering sind. Des weiteren nimmt der Gehalt an Methoxylgruppen von F1 bis F4 kontinuierlich für jede der drei Ablaugen ab. Diese Ergebnisse konnten über die Bestimmung der H/G/S-Verhältnisse mittels Pyrolyse-GC/MS-Messungen bestätigt werden.

Einen Vergleich der GPC-Spektren der einzelnen Ablaugen zeigt Abbildung 7. Die Elutionsfolge der einzelnen Fraktionen entspricht den Trenngrenzen der verwendeten Membranen.

Die Fraktionen F1 und F2 der drei Abflüge zeigen als Folge der Elektrolyse eine signifikante Verschiebung in Richtung niedriger Elutionsvolumina. Demnach enthalten diese Fraktionen nach der Elektrolyse größere Anteile hochmolekulare Ligninfragmente.

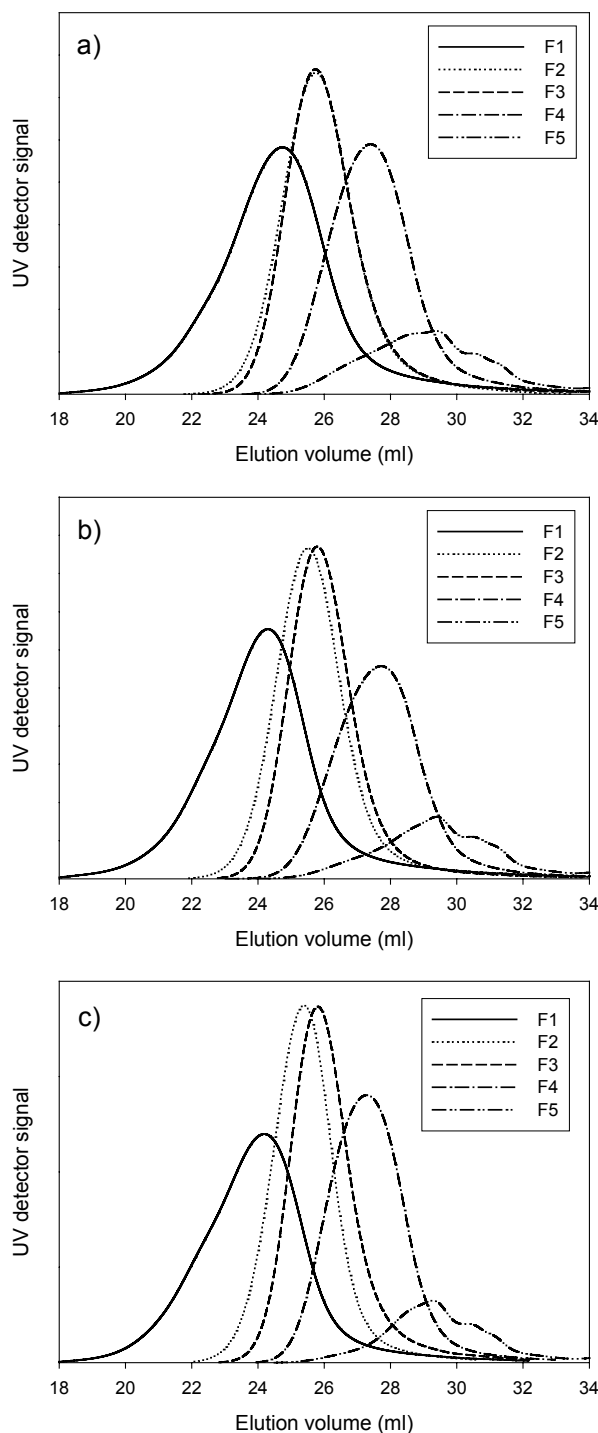


Abb. 7. GPC-Elutionsprofile (280 nm) der einzelnen Ultrafiltrationsfraktionen nach Fraktionierung der Abflüge; a) LH pH 5, b) LH pH 2.5, c) LH pH 1.

Eine entsprechende Verschiebung kann bei den Fraktionen F3-F5 nicht beobachtet werden. Allerdings ist zu erkennen, dass die Dispersität der Fraktion F5 aufgrund der Elektrolyse abnimmt. Besonders der zwischen 25 und 28 ml eluierende Anteil dieser Fraktion wird aufgrund der elektrochemischen Behandlung reduziert.

Allgemein zeigen die Fraktionen F1-F4 eine sehr enge und symmetrische Verteilung. Dies wird anhand der niedrigen Polydispersitäten und hohen Wiederfindungsraten bestätigt (Tab. 4). Der hohe Anteil von Nichtlignin-Bestandteilen führt bei Fraktion F5 zu gesteigerten Polydispersitäten und geringen UV-Wiederfindungsraten.

Tab. 4. *Wiederfindungsraten, intrinsische Viskosität η , Molekulargewichte und Polydispersitäten M_w/M_n der Fraktionen ermittelt über GPC; die Molekulargewichte wurden mittels konventioneller Kalibrierung sowie universeller Kalibrierung berechnet.*

				Konventionelle Kal.			Universelle Kal.		
Fraktion	Wiederfindung (%)	η (ml/g)	M_w	M_n	M_w/M_n	M_w	M_n	M_w/M_n	
			(g/mol)			(g/mol)			
LH pH 5	F1	99	8.5	27000	12000	2.3	97000	20000	4.9
	F2	94	6.7	8600	6400	1.3	15000	8900	1.7
	F3	96	6.3	7800	5800	1.3	13000	8400	1.5
	F4	87	5.4	3600	2400	1.5	4900	2600	1.9
	F5	32	9.0	1900	730	2.6	-	-	-
LH pH 2.5	F1	99	10.0	32000	13000	2.5	113000	24000	4.7
	F2	97	7.1	94600	6700	1.4	19000	10000	1.9
	F3	95	6.6	7700	5900	1.3	15000	8300	1.8
	F4	88	5.0	3500	2400	1.5	4700	2200	2.1
	F5	28	10.8	1700	690	2.5	-	-	-
LH pH 1	F1	103	10.0	37000	17000	2.2	130000	29000	4.5
	F2	100	6.7	10000	8100	1.2	20000	13000	1.5
	F3	97	6.4	7500	5900	1.3	12000	8000	1.5
	F4	91	5.4	3700	2600	1.4	5000	2700	1.9
	F5	27	11.0	1400	680	2.1	-	-	-

Aufgrund der kompakteren Strukturen der Lignosulfonate verglichen mit den zur Kalibrierung verwendeten linearen Polymeren werden die berechneten Molekulargewichte zu gering ausfallen. Die Proben F2-F4 und zu einem gewissen Grad auch F1 erlauben allerdings die

Verwendung eines Viskositätsdetektors und damit der universellen Kalibrierung als Berechnungsgrundlage.

Wie zu erwarten, liegen die Molekulargewichte der Fraktionen berechnet mittels der universellen Kalibrierung deutlich höher als nach der Standardkalibrierung. Die Werte der Fraktionen F1, F3 und F4 liegen nun innerhalb der nominellen Trenngrenzen der Ultrafiltrationsmembranen. Für die Fraktion F5 kann die universelle Kalibrierung aufgrund großer Anteile von Verunreinigungen (Kohlenhydrate, anorganische Bestandteile) nicht verwendet werden.

Die Ergebnisse der Ladungsdichtebestimmung der Fraktionen zeigt Abbildung 8. Die Ladungsdichten sind aus Gründen der Vergleichbarkeit auf den relativen Ligningehalt der einzelnen Fraktionen normalisiert. Unabhängig von der elektrochemischen Behandlung steigt die Ladungsdichte von Fraktion F1 bis F4 deutlich an und fällt dann zur Fraktion F5 stark ab.

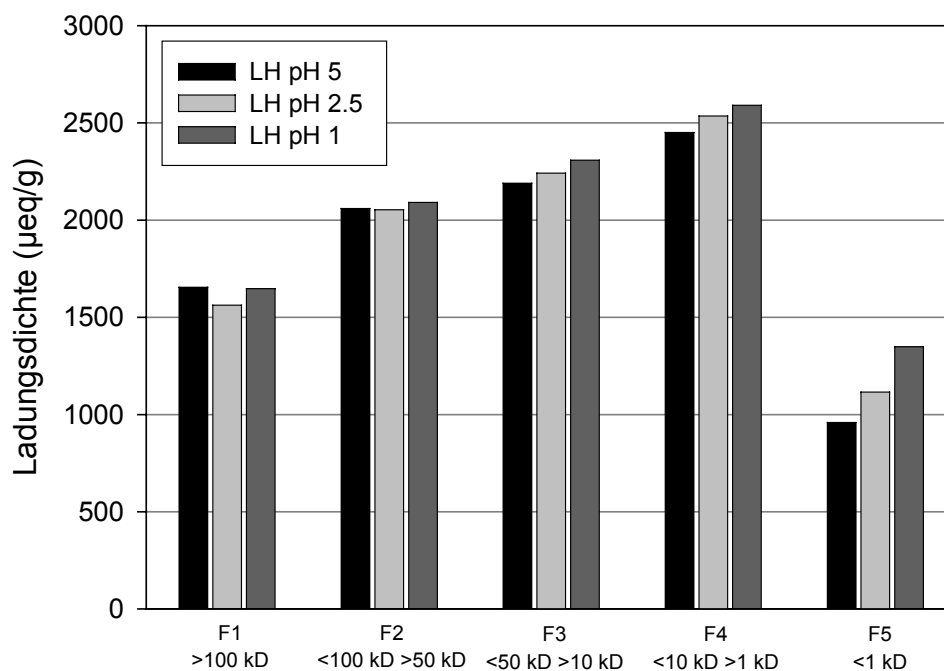


Abb. 8. Ladungsdichten der einzelnen Ultrafiltrationsfraktionen bei pH 7; alle Werte sind auf den jeweiligen Lignosulfonatgehalt normalisiert.

Für die Fraktionen F1-F4 kann eine direkte Korrelation zwischen dem steigenden Schwefelgehalt und der Ladungsdichte festgestellt werden. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, dass der Schwefel dieser Fraktionen in Form von Sulfonsäuregruppen vorliegt. In Fraktion F5 gilt dieses Zusammenspiel nicht mehr, da der Schwefel dort vermutlich zu großen Teilen

nicht in Form von Sulfonsäuregruppen an das Lignin gebunden ist, sondern aus restlichen Kochchemikalien resultiert. Zusätzlich erfordert die Ladungsdichtebestimmung Molekulargewichte von mindestens 300 g/mol, so dass monomere Phenylpropaneinheiten nicht detektiert werden. Tendenziell liegen die Ladungsdichten der elektrolytisch behandelten Ablaugenfraktionen immer leicht über den unbehandelten Fraktionen. Diese Unterschiede treten beim Vergleich der F5 Fraktionen am deutlichsten hervor. Da F5 ca. 70% des Feststoffs der Gesamtablauge ausmacht, wirken sich Änderungen stark auf die Ladungsdichten der Gesamtablaugen aus.

1.3.1.3 Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik

Durch Anwendung der zuvor beschriebenen analytischen Methoden ist eine sehr genaue Charakterisierung der Ablaugen möglich. Aufgrund der Untersuchungen können die elektrochemisch induzierten Modifikationen den einzelnen Ablaugenfraktionen zugeordnet werden. Prinzipiell können hieraus bereits erste Vorhersagen bezüglich des Verhaltens in Leimformulierungen abgeleitet werden.

Die Elektrolyse bewirkt eine deutliche Entsalzung der Ablaugen, welche hauptsächlich auf der Ausschleusung von Magnesiumionen aus dem Anolyten beruht. Damit besteht die Möglichkeit einer teilweisen Rückgewinnung der Prozesschemikalien. Darüber hinaus scheint die Elektrolyse keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Lignosulfonate zu haben. Deutlich ist jedoch die Zunahme des Molekulargewichts als Folge der elektrochemischen Behandlung. Nach einer 180 minütigen Elektrolyse steigt das Molekulargewicht um ca. 30% an. Zusätzlich kommt es als Folge der Oxidation zu der Einführung neuer Carboxylgruppen, welche eine erhöhte Ladungsdichte der elektrochemisch behandelten Ablaugen bewirken.

Eine erhöhte Reaktivität der Lignine ist in der Regel dann gegeben, wenn möglichst viele freie phenolische OH-Gruppen vorhanden sind. Da durch die elektrolytische Behandlung bislang keine Zunahme dieser Gruppen bewirkt werden konnte, wird eine bessere Einbindung des Lignins in das Harznetzwerk unwahrscheinlich. Positiv sollten sich die Demethoxylierungsreaktionen auswirken. Ob sich das erhöhte Molekulargewichte günstig auf die Ligninreaktivität auswirkt, kann nur durch entsprechende Versuche geklärt werden.

1.3.2 Leimanalytik der ersten Versuchsreihe

Für die Ablagen der ersten Versuchsreihe wurden die wichtigsten Laborkennwerte im Vergleich zu einem Referenz Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (MUF)-Harz ermittelt, sowie der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf pH-Wert, Gelierzeit und Viskosität untersucht. Darüber hinaus wurden die Bindemittelformulierungen durch Bestimmung des Aushärtungsverhaltens und der Hydrolysebeständigkeit weitergehend charakterisiert.

1.3.2.1 Laborkennwerte

Zu den wichtigen Laborkennwerten zählen pH-Wert, Gelierzeit und Viskosität der Leimansätze. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei 10%iger Zugabe elektrolysierter Ablagen der pH-Wert der Leimflotte sinkt (Tab. 5). Infolgedessen verkürzt sich auch die Gelierzeit. Bei Zugabe von Ablagen mit niedrigem pH-Wert beginnen in geringem Maße bereits Vernetzungsvorgänge, so dass die Viskosität leicht erhöht wird. Wird der pH-Wert der Ablage LH pH 1 von pH 1 auf pH 5 angehoben, so zeigt der resultierende Leimansatz identische Eigenschaften wie das MUF:LH pH 5-Gemisch.

Tab. 5. Einfluss des Ablaagentyps auf die Laborkennwerte.

	MUF	Leimzusatz (MUF: LH 90:10)			
		LH pH 5	LH pH 2,5	LH pH 1	LH pH 1 (5)
pH	9,4	6,9	6	5,9	6,9
Gelierzeit (s)	64	66	56	54	66
Viskosität (mPas)	350	360	410	530	370

Die pH-Wert Abhängigkeit zeigt sich besonders deutlich, wenn der Anteil an elektrolysierter Ablage in den Leimansätzen erhöht wird (Tab. 6). Der pH-Wert sinkt bei einer Zugabemenge von 30% LH pH 1 von ursprünglich 9,4 auf etwa 5 ab. Daher wird eine sehr kurze Gelierzeit gemessen und die Viskosität steigt auf 1460 mPas an. Letztendlich resultiert daraus nicht nur eine verringerte Verarbeitungszeit sondern auch ein schlechteres Benetzungsverhalten der Mischharze.

Tab. 6. Einfluss des Mischungsverhältnisses MUF:LH pH 1 auf die Laborkennwerte.

	MUF	Mischungsverhältnis MUF:LH pH 1		
		90:10	80:20	70:30
pH	9,4	5,9	5,5	5,1
Gelierzzeit (s)	64	54	51	48
Viskosität (mPas)	350	530	1080	1460

1.3.2.2. Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK

Von Klebstoffen wird erwartet, dass sie ihre Klebeeigenschaften schnell und bei niedrigen Temperaturen entwickeln. Eine erste Abschätzung der Klebstoffgüte ist mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) möglich. Hierbei wird die Bindemittelprobe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen und die auftretenden thermischen Effekte gemessen. Ein Indiz für den Vernetzungsgrad des Polymers ist die Reaktionsenthalpie. Bei gleichen Harztypen sollte eine hohe Reaktionsenthalpie in erster Näherung ein Hinweis für die Knüpfung eines recht engmaschigen Polymernetzwerkes sein. Allerdings wird die Reaktionsenthalpie zusätzlich von der Art der entstehenden Bindungen und von energieverbrauchenden Rückreaktionen beeinflusst.

Werden Anteile des MUF-Harzes durch elektrochemisch behandelte Sulfitablaugen substituiert, so lassen sich im Hinblick auf die Reaktivität der Leimmischungen die folgenden Schlussfolgerungen ziehen. Durch den Einsatz der nicht modifizierten Ablauge LH pH 5 wird die Reaktivität des Leimes nicht beeinflusst. Auch mit steigenden Einsatzmengen wird bei 100°C jeweils die höchste Wärmetönung der Härtingsreaktion erreicht (Abb. 9). Es ist jedoch zu erkennen, dass die zunehmende Harzsubstitution durch LH pH 5 zu einer deutlichen Abnahme der Reaktionswärme führt (vergl. auch Abb. 11). Ursachen hierfür sind in dem geringeren Vernetzungspotenzial des verbleibenden MUF-Anteiles oder in einer beeinträchtigten Netzwerkausbildung durch Ligninzusatz zu suchen. Werden elektrochemisch behandelte Abblaugen zugesetzt, so beobachtet man mit zunehmender Einsatzmenge eine steigende Reaktivität. So kommt es bei Verwendung der elektrochemisch intensiv behandelten Ablauge LH pH 1 zur Verschiebung des Peakmaximums auf unter 90°C (Abb. 10). Diese Tendenz ließ sich bereits bei den Leimgemischen mit der weniger elektrochemisch beanspruchten Ablauge LH pH 2,5 erkennen (nicht abgebildet).

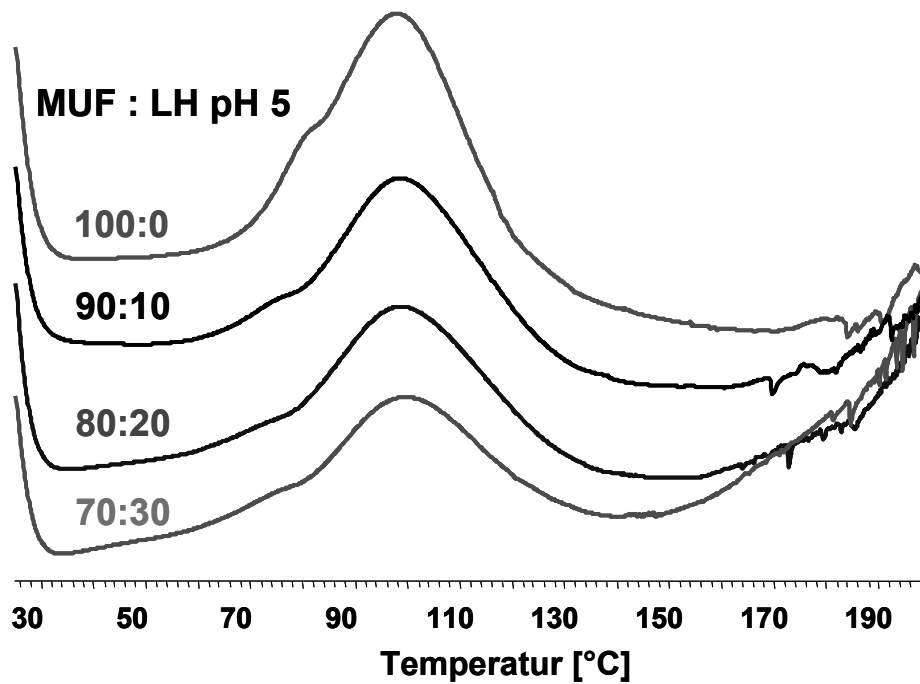


Abb. 9. Einfluss von Ablaugentyp und Abaugenmenge auf die Aushärtung des MUF-Bindemittels; Abmischungen mit LH pH 5.

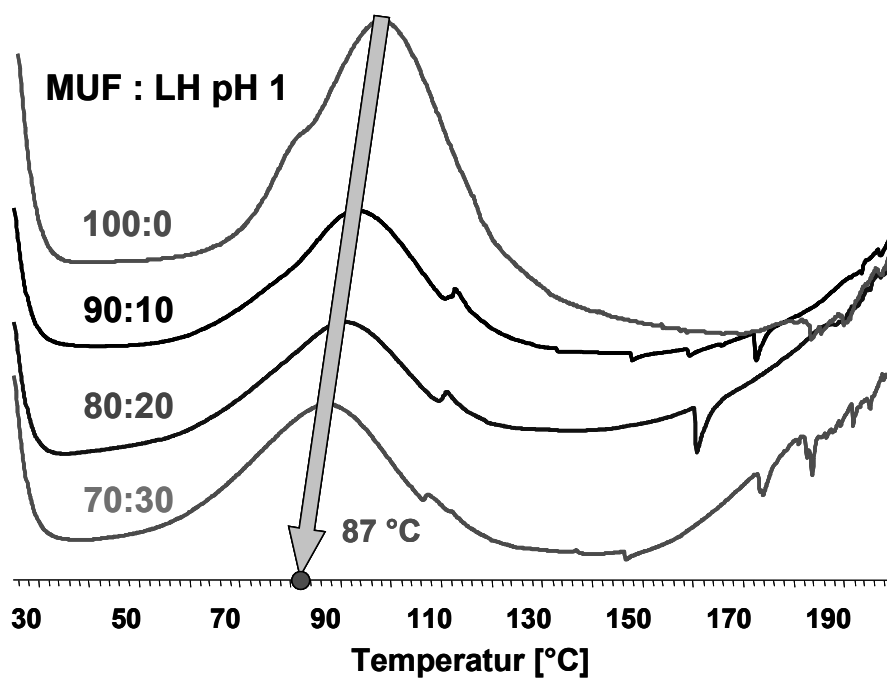


Abb. 10. Einfluss von Ablaugentyp und Abaugenmenge auf die Aushärtung des MUF-Bindemittels; Abmischungen mit LH pH 1.

Durch Zugabe der Ablaugen erniedrigen sich die Reaktionsenthalpien der Abmischungen verglichen mit dem reinen MUF-Bindemittel deutlich (Abb.11). Bei den Substitutionsgraden MUF:LH 90:10 und 80:20 weisen Mischungen mit elektrochemisch modifizierten Ligninen jeweils geringere Reaktionswärmen auf als Mischungen mit unmodifizierter Ablauge. Wird hingegen 30% Ablauge zugesetzt, so führen umgekehrt die Leimgemische mit den modifizierten Ligninen zu leicht höheren Wärmetönungen.

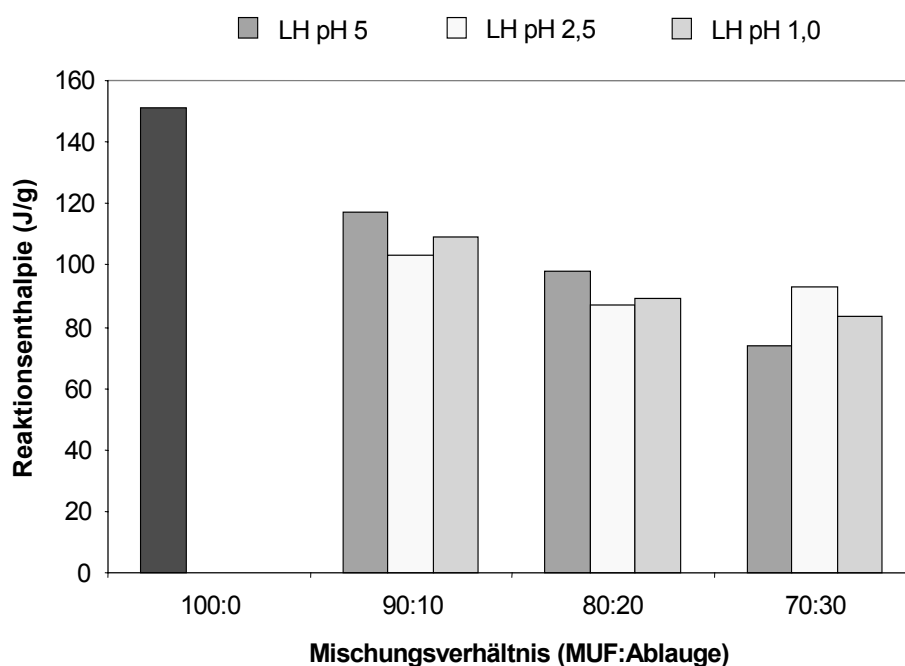


Abb. 11. Einfluss von Ablagentyp und Mischungsverhältnis auf die Reaktionsenthalpie des MUF-Bindemittels.

Abb. 10 zeigte, dass die Aushärtung von MUF-Leimen durch Zugabe von elektrolysierten Ablaugen beschleunigt wird. In einem weiteren Versuch sollte geklärt werden, ob die Reaktionsbeschleunigung lediglich auf die pH-Wert Absenkung der Leimflotte oder auf mögliche strukturelle bzw. chemische Eigentümlichkeiten der elektrolysierten Produkte zurückzuführen ist.

Hierzu wurde der pH-Wert der elektrolytisch intensiv behandelten Ablauge LH pH 1 mit NaOH von pH 1 auf pH 5 angehoben. Der Aushärtungsverlauf einer Leimmischung aus MUF-Harz und der Ablauge mit angepasstem pH-Wert (Abb. 12, B) zeigt nun eine hohe Übereinstimmung mit dem Reaktionsverhalten der Leimmischung aus MUF und der elektrolytisch unbehandelten Ablauge LH pH 5 (Abb. 12, A). Hinsichtlich der Reaktionswärme erkennt man allerdings, dass die pH-Angleichung keine Veränderung gegenüber der Mischung

aus MUF mit LH pH 1 ergeben hat (Abb. 12, B und C). Daraus lässt sich folgern, dass die Reaktionsbeschleunigung offensichtlich die Folge des niedrigen pH-Wertes ist. Darüber hinaus weisen die geringeren Reaktionsenthalpien der Leime mit den elektrolytisch behandelten Ablagen eher auf eine Abschwächung der Co-Reaktion zwischen Ligninsulfonsäure und MUF-Bestandteilen hin.

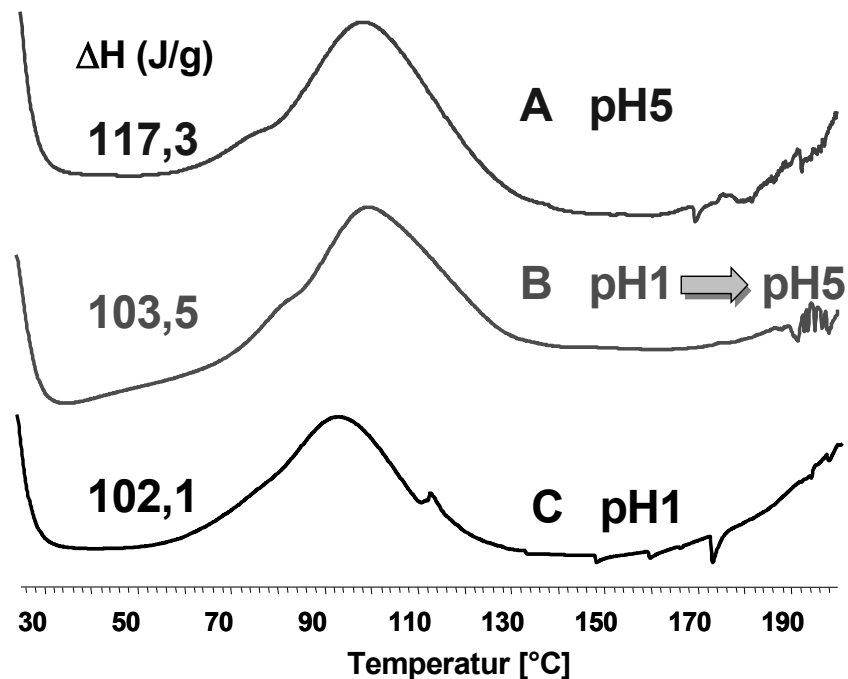


Abb. 12. Einfluss der nachträglichen pH-Anhebung der elektrochemisch behandelten Ablauge LH pH 1 auf die Aushärtung der Leimmischung MUF:LH (Mischungsverhältnis jeweils 90:10).

1.3.2.3 Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit

Holzwerkstoffe (HWS) für den Einsatz im Außenbereich sind besonders hohen Belastungen ausgesetzt. Neben Dauerhaftigkeit gegenüber Pilzen und Insekten werden auch Dimensionsstabilität bei Klimawechsel und eine erhöhte Hydrolyseresistenz der Verklebung gefordert. Daher ist beim Einsatz der elektrolysierten Ablagen in Kombination mit MUF-Harzen (LMUF-Harze) zur Herstellung von witterungsbeständigen HWS sicherzustellen, dass die erforderlichen physikalisch-mechanischen Plattenqualitäten eingehalten werden. In Ergänzung zu den Holzwerkstoffprüfungen kann die Hydrolysebeständigkeit der ausgehärteten

Leimharze ermittelt werden. Hierzu wird nach 60 minütiger Hydrolyse mit 0,1 n HCl bei 50°C sowohl das hydrolytisch freigesetzte Formaldehyd quantifiziert als auch gravimetrisch der Masseverlust ermittelt. Darüber hinaus erlaubt die photometrische Ligninbestimmung auch eine Bilanzierung der Hydrolysatkomponenten.

Verglichen mit dem reinen MUF-Produkt unterliegen alle LMUF-Harze einer stärkeren Hydrolyseschädigung (Abb. 13). Gegenüber der unbehandelten Ablauge LH pH 5 bewirkt aber die Zugabe elektrolytisch behandelter Ablaugen eine geringfügige Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit der Copolymerisate. Dies äußert sich nicht allein am geringeren Masseverlust, sondern auch an der leicht abnehmenden Formaldehydfreisetzung. Wird der pH-Wert der intensiv elektrolysierten Ablauge allerdings von pH 1 auf pH 5 angehoben [LH pH 1(5)] und in dieser Form als Copolymer verwendet, so weist das Harz ein Hydrolyseverhalten auf, das sich nicht von LMUF mit unbehandelter Ablauge unterscheidet.

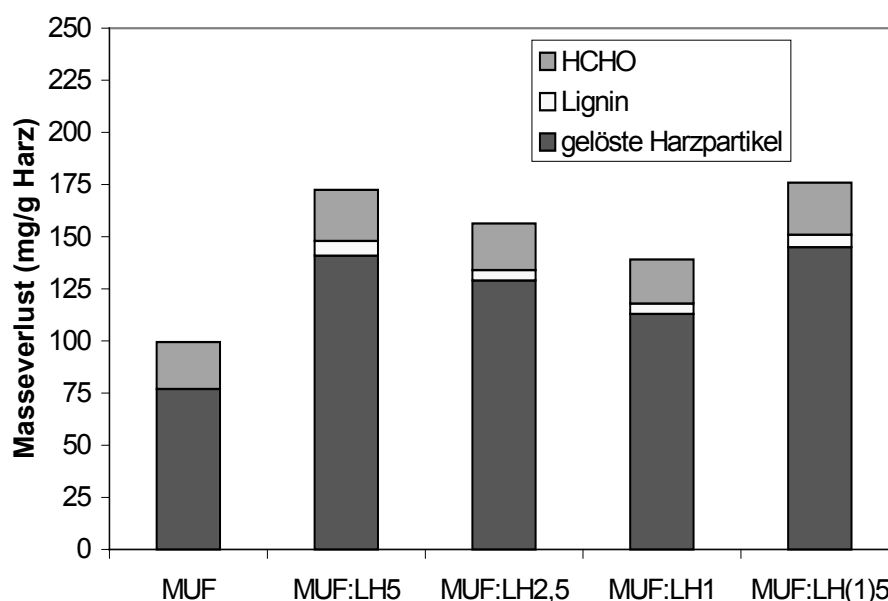


Abb. 13. Einfluss des Ablagentyps auf die Hydrolysebeständigkeit von LMUF-Harzen (Mischungsverh. MUF:LH 90:10; Aushärtung: 120°C, 60 min, offene Gefäße).

Überraschenderweise entsprechen die hydrolytisch freigesetzten Ligninmengen nur 3-8% des insgesamt zur Copolymerisation verwendeten Lignins. Demnach wird ein Großteil des Polymers im Harznetzwerk festgehalten, obwohl dafür die thermoanalytischen Messungen keine Indizien geliefert hatten. Entweder reichen wenige Bindungsknüpfungen für die Arretierung des Polymers an MUF-Komponenten aus oder es kommt zum Einschluss der Moleküle in

Hohlräumen des Duroplasten. Gleichwohl bewirkt die Zugabe der Ablauge bisher immer eine Störung des Harzgefüges, so dass die Hydrolyseresistenz der Mischharze gegenüber reinem MUF verringert wird.

Von den Mischharzen ergibt das LMUF-Harz mit LH pH 1 die besten Ergebnisse. Deshalb wird in einem weiteren Untersuchungsschritt die Zugabemenge dieser Ablauge erhöht (Abb. 14). Die Substanzverluste nehmen mit steigendem Substitutionsgrad zu. Dabei erhöht sich besonders die Menge der gelösten MUF- und Ligninbestandteile. Infolge des reduzierten MUF-Anteiles weisen die höher substituierten LMUF-Produkte eine geringere Formaldehydfreisetzung auf.

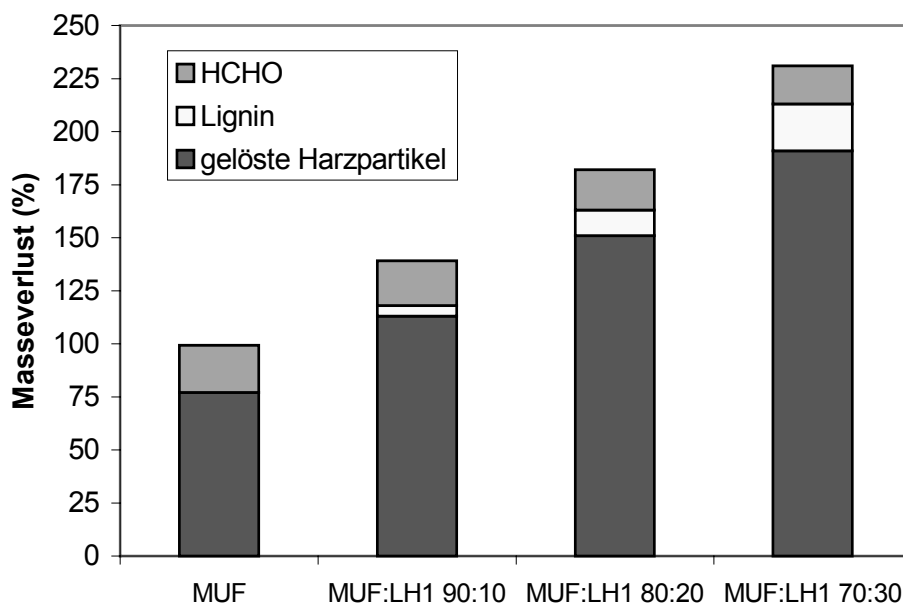


Abb. 14. Einfluss des Mischungsverhältnisses MUF:LH auf die Hydrolysebeständigkeit von LMUF-Harzen (Aushärtung: 120°C, 60 min, offene Gefäße).

Im Gegensatz zur herkömmlichen Spanplattenherstellung ist für die Produktion spezieller, witterungsbeständiger Bauformteile eine weitgehend geschlossene Heißpressanlage erforderlich. Um die Wirkung der unterschiedlichen Pressbedingungen zu berücksichtigen, wurde deshalb der Einfluss verschiedener Härtingsgefäße auf die Harzeigenschaften untersucht. Das reine MUF-Harz weist in der Regel geringere Hydrolyseverluste auf, wenn die Aushärtung des Leimes in offenen Gefäßen durchgeführt wird. Bei den LMUF-Harzen findet man dieses Verhalten ebenfalls, wenngleich eine klare Abstufung vor allem bei Aushärtungszeiten bis 30

min auftritt (Abb. 15, 16). Bei einer Aushärtungsdauer von 60 min bewirken die verschiedenen Härtingsgefäße nur noch geringe Unterschiede im Hinblick auf Masseverlust und Formaldehydfreisetzung.

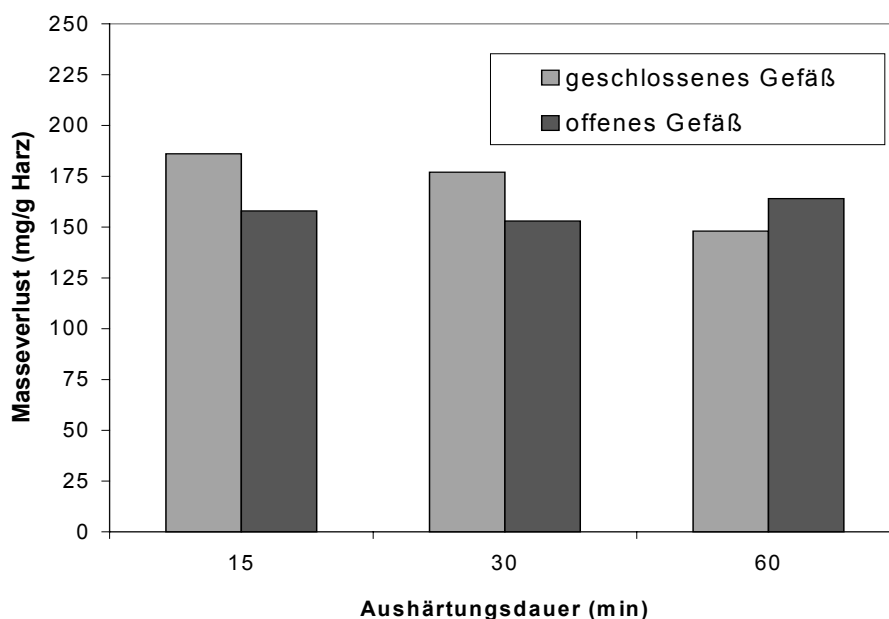


Abb. 15. Einfluss der Härtungsdauer und des Aushärtungsgefäßes auf die Hydrolysebeständigkeit von LMUF (Mischungsverhältnis MUF:LH pH 1 90:10, Aushärtungstemperatur: 120°C; Hydrolyse: 0,1 n HCl, 60 min, 50°C).

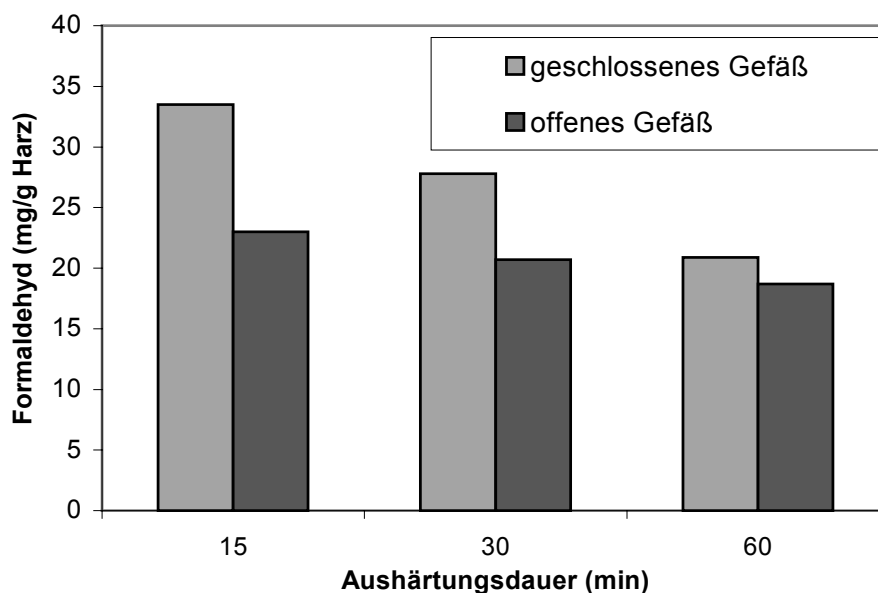


Abb. 16. Einfluss der Härtungsdauer und des Aushärtungsgefäßes auf die Formaldehydfreisetzung von LMUF (Mischungsverhältnis MUF:LH pH 1 90:10, Aushärtungstemperatur: 120°C; Hydrolyse: 0,1 n HCl, 60 min, 50°C).

Tendenziell führt die Verlängerung der Härtungsdauer zu einer Abnahme der Hydrolyseverluste. Dieser Trend ist bei den in geschlossenen Gefäßen gehärteten Duroplasten deutlicher ausgeprägt als bei den offen gehärteten Produkten. Möglicherweise bedingt die ungehinderte Wasserabgabe bei der Aushärtung in offenen Gefäßen eine reibungslosere Verbrückung der Harzkomponenten über die hydrolysestabileren Methylenbrücken. Aus methodischen Gründen konnte die Aushärtungsdauer nicht weiter verkürzt werden. Da jedoch bei der Holzwerkstoffproduktion eine wesentlich kürzere Erhitzungsphase durchlaufen wird, dürften die hier festgestellten Effekte die Werkstoffqualität z.T. mitbestimmen.

Abschließend wurde überprüft, ob durch die Anhebung der Aushärtungstemperatur von 120°C auf 160°C die Hydrolysestabilität der LMUF-Harze verbessert werden kann. Wie Abb. 17 zeigt, kommt es durch die Temperaturanhebung durchweg zu einer leichten Erhöhung der Hydrolysestabilität. Die Qualität des MUF-Harzes wird von den Copolymerisaten aber in keinem Fall erreicht.

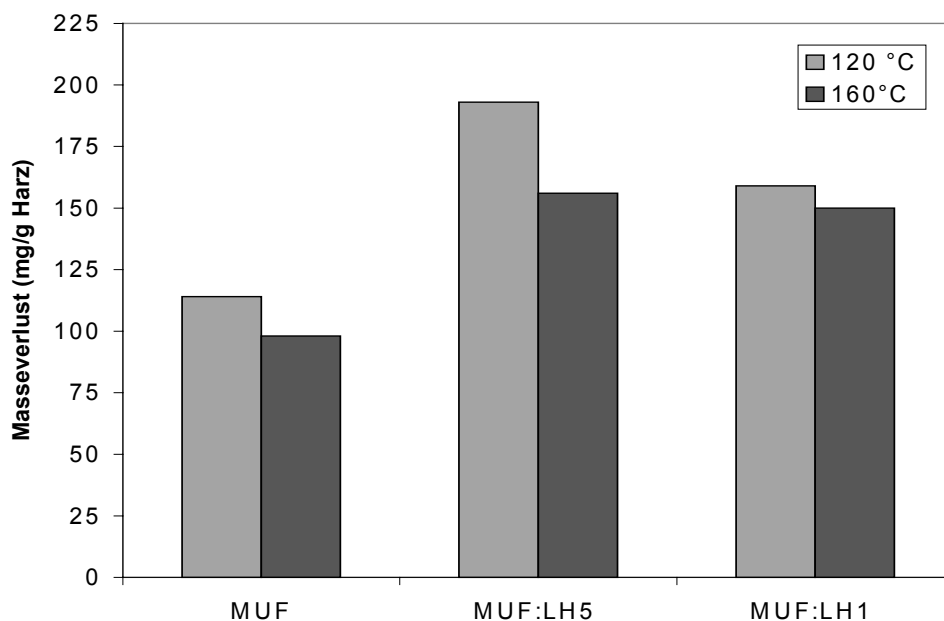


Abb. 17. Einfluss der Aushärtungstemperatur auf die Hydrolysebeständigkeit von LMUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:LH pH 1 90:10, Hydrolyse: 0,1 n HCl, 60 min, 50°C).

1.3.3 Spanplattenprüfung der ersten Versuchsreihe

Von der Firma Werzalit wurden umfangreiche Spanplattenprüfungen vorgenommen. Unter Verwendung der untersuchten Sulfitablaugen und des MUF-Harzes wurden einschichtige Laborspanplatten mit einer Zielrohddichte von 800 kg/m^3 sowie einer Nenndicke von 15 mm bei einer Presstemperatur von 150°C hergestellt. Dabei war zu beobachten, dass alle Spanplattenrohlinge über genügend Kaltklebrigkeit verfügten. Wurde auf den Einsatz des Härters verzichtet, so waren die mit LMUF-Harzen hergestellten Platten vergleichsweise heller, da der Härter ein geringeres Wegschlagen des Leimes in den Span zu bewirken scheint.

Bereits bei der Zugabe von 10% Ablauge zu dem MUF-Harz wird eine leichte Erhöhung der Dickenquellung im Vergleich zum reinen MUF festgestellt (Abb. 18). Die Verwendung von modifizierter Ablauge führt zu keiner Verbesserung der Dimensionsstabilität. Aus der Erhöhung der Ablaugenmenge auf 20% resultiert eine nochmalige Qualitätsminderung. Versuche mit LMUF-Leimen unter Zusatz von 30% Ablauge setzen diesen Trend fort (Werte nicht mit in die Darstellung aufgenommen).

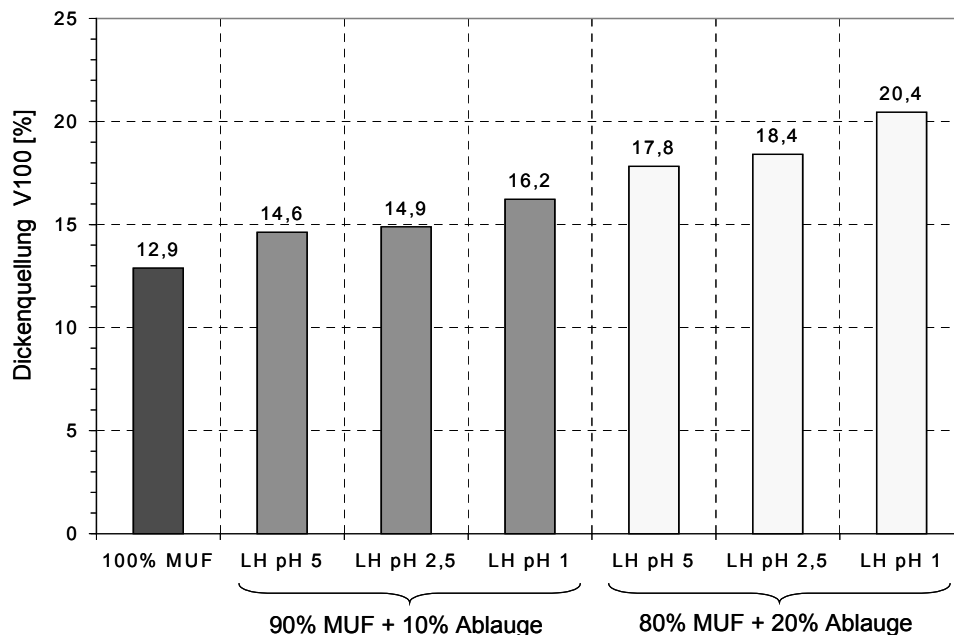


Abb. 18. Einfluss von Ablagentyp und Ablaugenmenge auf die Dickenquellung der Spanplatten.

Die gemessenen Trockenquerzugfestigkeiten ergeben hingegen eine leichte Verbesserung der Spanplatten durch die Zugabe von 10-20% Ablauge (Abb. 19). Allerdings bewirkt der Einsatz von LMUF-Harzen mit elektrolytisch behandelten Ligninsulfonsäuren keine signifikante Festigkeitszunahme.

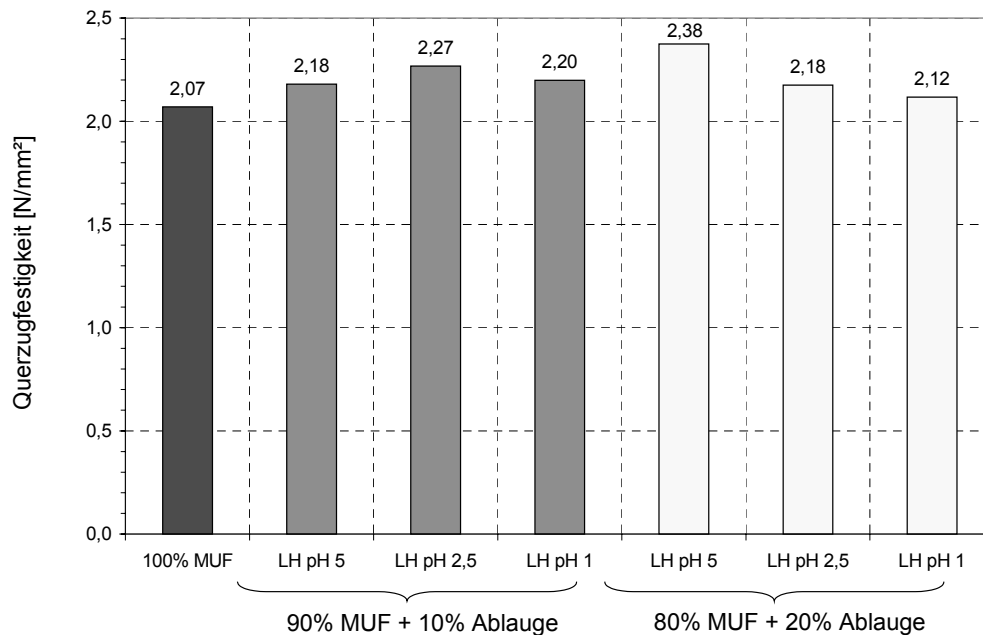


Abb. 19. Einfluss von Ablagentyp und Ablaugenmenge auf die Trockenquerzugfestigkeit der Spanplatten.

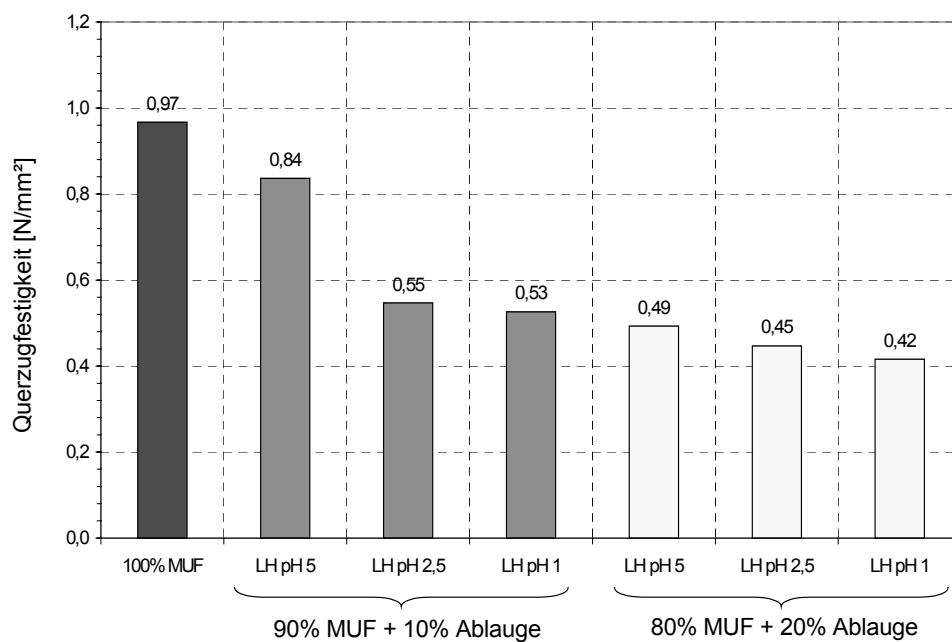


Abb. 20. Einfluss von Ablagentyp und Ablaugenmenge auf die Nassquerzugfestigkeit (V100) der Spanplatten.

Die Erfassung der Feuchtebeständigkeit erfolgte durch den V100-Kochtest mit anschließender Messung der Nassquerzugfestigkeit (Abb. 20). Die Ligninzugabe bewirkt eine Reduzierung der Feuchtebeständigkeit. Dies gilt im Besonderen für die elektrolytisch behandelten Ligninsulfonsäuren. Entsprechende Ergebnisse lieferten auch die Messungen der Trocken- und Nass-Scherfestigkeiten (hier nicht gezeigt).

Die Substitution von MUF-Harzanteilen durch Lignin führt zu einer Absenkung der Formaldehydemission (Abb. 21). Bei einer Zugabemenge von 10% Ablauge erhält man eine um ca. 20% reduzierte Formaldehyd-Emission. Diese deutliche Verminderung des Perforatorwertes ist nicht nur auf die MUF-Substitution selbst, sondern auch auf die Bindung von Formaldehyd durch das Lignin zurückzuführen. Ein überraschend hohes Formaldehydbindungspotenzial zeigt das unbehandelte Lignin LH pH 5. So bewirkt eine 30%ige Substitution mit dieser Ablauge eine 50%ige Reduzierung des Formaldehyd-Perforatorwertes.

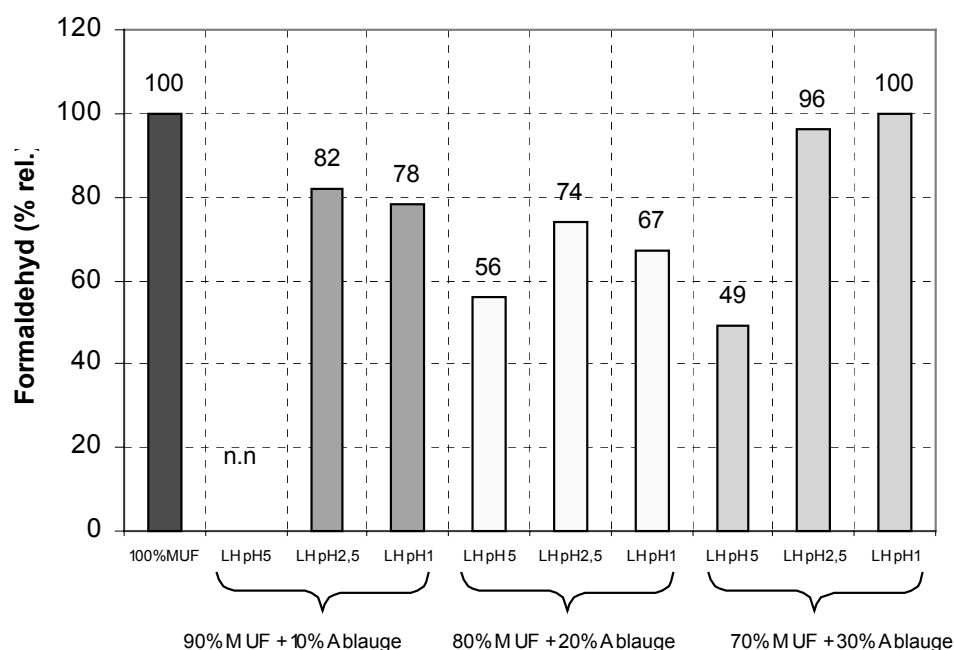


Abb. 21. Einfluss von Ablagentyp und Ablaugenmenge auf die Formaldehydemission der Spanplatten (Formaldehyd nach Perforator-Methode bestimmt).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen im Falle der elektrolytisch behandelten Ablaugen stets höhere Perforatorwerte als die unbehandelte Ablauge. Bei Substitution von 30% verursacht die Verwendung von elektrolysierten Ligninsulfonsäuren sogar die Steigerung der Emission auf das Niveau der ausschließlich mit MUF-Harz verklebten Platten. Grund hierfür dürfte der stark erniedrigte pH-Wert der entsprechenden LMUF-Leimflotten sein. Wird der niedrige pH-

Wert durch Verzicht auf eine Härterzugabe kompensiert, so erhält man Spanplatten mit etwas verminderter Dickenquellung bei nahezu unveränderten Festigkeiten. Allerdings führt der Härterverzicht zu einer deutlichen Emissionssteigerung, da der Härter zugleich als Formaldehydfänger wirkt. Die Qualität der mit dem Referenzharz gebundenen Spanplatten wird auch mit dieser Maßnahme nicht erreicht.

In einem weiteren Versuchsabschnitt wurde der Frage nachgegangen, ob die niedermolekularen, z. T. flüchtigen Ablaugenkomponenten (z. B. Wasser, Methylacetat, Methanol, Acetaldehyd usw.) den Vernetzungsvorgang behindern. Deshalb wurden zur Spanplattenherstellung LMUF-Leime unter Verwendung von sprühgetrockneter Ablauge eingesetzt. Wie aus den Abb. 22 und 23 hervorgeht, führt die MUF-Harz-Substitution durch den Zusatz von sprühgetrockneter Ablauge zu einer Verschlechterung der Spanplatteneigenschaften. Dies gilt sowohl für die Dickenquellung als auch für die Scherfestigkeit. Offensichtlich tragen bestimmte flüchtige Ablaugenkomponenten zu der Vernetzungsintensität des Copolymerisates bei, so dass sprühgetrocknete Ablaugen nicht weiter eingesetzt wurden.

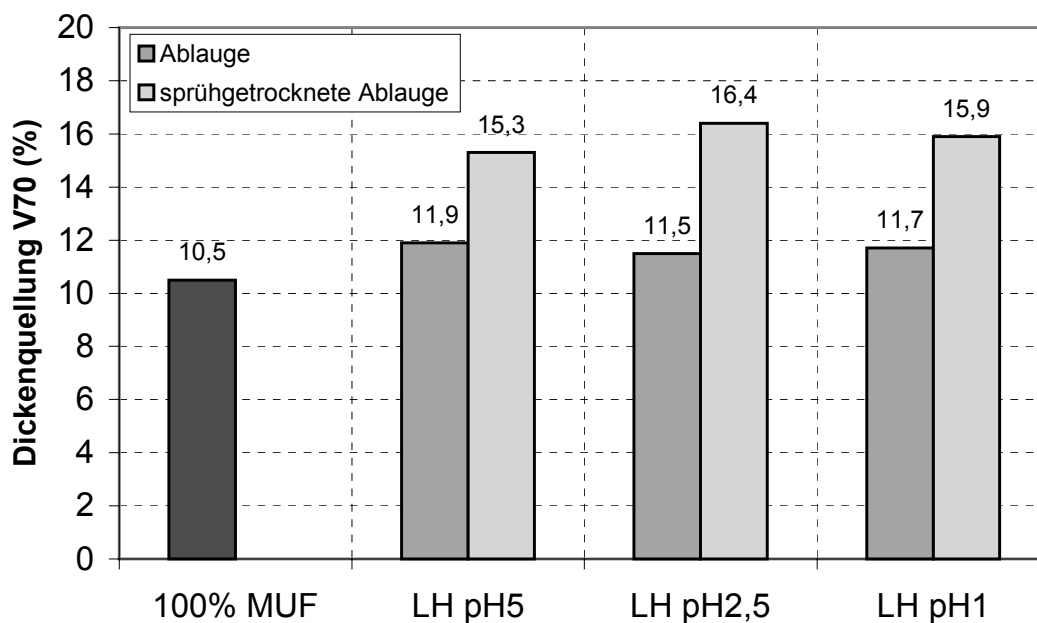


Abb. 22. Einfluss der Verwendung von sprühgetrockneter Ablauge auf die Dickenquellung (Mischungsverhältnis MUF-LH 90:10).

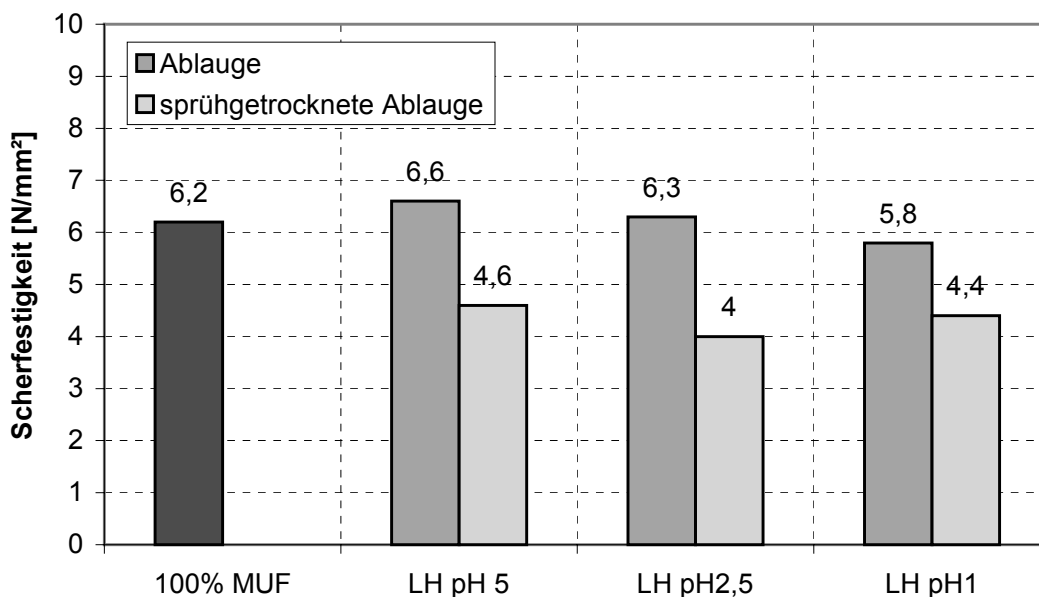


Abb. 23. Einfluss der Verwendung von sprühgetrockneter Ablauge auf die Scherfestigkeit (Mischungsverhältnis MUF-LH 90:10).

1.3.4 Schlussfolgerungen aus Leimanalytik und Spanplattenprüfung

Die Ermittlung der Laborkennwerte der LMUF-Harze zeigen zunächst einen scheinbaren Einfluss der Elektrolysebehandlung auf die Leimeigenschaften. Allerdings resultieren die Unterschiede lediglich aus den unterschiedlichen pH-Werten der Ablaugen und nicht aus elektrolytisch induzierten, strukturellen Unterschieden.

Auf die Spanplatteneigenschaften wirkt sich die Elektrolysebehandlung teilweise negativ im Vergleich zu der unbehandelten Ablauge aus. Zwar wird die Trockenfestigkeiten der Spanplatten selbst durch die Zugabe von 30% Ablauge im Vergleich zur MUF-Referenz nicht herabgesetzt, jedoch ist gerade die Feuchteresistenz für die Herstellung witterungsbeständiger HWS entscheidend. Quellwerte und Nassfestigkeit verschlechtern sich jedoch deutlich. Die Ursachen dieses Verhaltens sind unbekannt. Möglicherweise führt die Elektrolyse zu einer Modifizierung des Lignins bei der nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Hydrophilität erhöht wird. Vorteilhafte Veränderungen werden dann von der erhöhten Hydrophilität kompensiert oder übertroffen.

1.4 **Versuchsreihe Nr. 2**

Die geringen strukturellen Änderungen der elektrolysierten Lignosulfonate der ersten Versuchsreihe lassen sich zum Teil auf die niedrigen pH-Werte während der elektrochemischen Behandlung zurückführen. Es ist bekannt, dass Ligninoxidationen bevorzugt in alkalischer Umgebung stattfinden. Allerdings ist die Anhebung des pH-Wertes während der Elektrolyse nur in begrenztem Umfang möglich, da es ab pH 8 zu einer intensiven Ausfällung von Magnesiumhydroxyd kommt. Dies bewirkt einen starken Anstieg der Ablaugenviskosität, so dass kaum noch ein Austausch zwischen Anolyt und Katholyt möglich ist. Technisch treten Probleme bei der Ablaugenumwälzung sowie aufgrund von Membranverstopfungen auf. Damit ist die Elektrolyse auf pH-Werte unter 8 beschränkt.

In der zweiten Versuchsreihe sollte der Einfluss des pH-Wertes während der Elektrolyse auf die Ablaugen untersucht werden. Dafür wurde der pH-Wert weitest möglich angehoben, sowie teilweise zusätzliche Oxidationsmittel zugegeben. Darüber hinaus wurde die angelegte Stromdichte im Vergleich zur ersten Versuchsreihe deutlich auf 3 mA/cm² herabgesetzt. Als Folge betrug die maximale Ablaugentemperatur während der Elektrolyse 35°C. Mit diesen milderen Bedingungen sollten sekundäre Kondensationsreaktionen von zunächst oxidierten Lignosulfonaten verringert werden, um damit die erhöhte Reaktivität der Ablaugenbestandteile zu bewahren.

Die zwölf Ablaugen der zweiten Versuchsreihe sind aufgeteilt in zwei Versuchsserien mit jeweils 6 Proben. Die Serien A+B unterschieden sich in der Elektrolysedauer (Serie A: 180 min; Serie B: 480 min). Für die Probe 1 jeder Serie wurde der pH-Wert nicht eingestellt. Nach 3 bzw. 8 Stunden Elektrolyse fand entsprechend der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe ein pH-Wert Abfall auf 4,3 bzw. 3,7 statt. Die Proben 2+3 jeder Serie wurden mittels zweier unterschiedlicher Basen (Ammoniak bzw. Natronlauge) auf pH 7 eingestellt und dieser pH-Wert auch während der Elektrolyse durch Zutropfen konstant gehalten. Die Proben 4-6 jeder Serie wurden wie Probe 3 behandelt, jedoch erfolgte zusätzlich die Zugabe von jeweils 1% unterschiedlicher Oxidationsmittel (Kaliumperoxodisulfat, Kaliumiodat, Wasserstoffperoxyd).

Elektrolysebedingungen:

Anolyt: Magnesiumbisulfitablauge, 40%ig; pH 5

Katholyt: 20%ige Schwefelsäure

Stromdichte: 3 mA/cm²

Spannung: 14-15 V

Temperatur: max. 35°C

Proben- bezeichnung	Elektrolyse- dauer (h)	pH-Wert-Einstellung	sonstiges
BU-LS	0	keine	keine
1A	3	keine	pH-Wert-Erniedrigung des Anolyten von 5,0 zu Beginn auf 4,3 am Ende
2A	3	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Ammoniak (33%ig) auf 7,2	pH-Wert wurde während des Prozesses durch Zutropfen von Ammoniak weitgehend konstant bei 7 gehalten
3A	3	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,1	pH-Wert wurde während des Prozesses durch Zutropfen von Natronlauge weitgehend konstant bei 7 gehalten
4A	3	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,1; zusätzlich Zugabe von 1% Kaliumperoxodisulfat	entsprechend Probe 3A
5A	3	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,1; zusätzlich Zugabe von 1% Kaliumiodat	entsprechend Probe 3A
6A	3	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,1; zusätzlich Zugabe von 1% Wasserstoffperoxyd	entsprechend Probe 3A
1B	8	keine	pH-Wert-Erniedrigung des Anolyten von 5,0 zu Beginn auf 3,7 am Ende
2B	8	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Ammoniak (33%ig) auf 7,0	pH-Wert wurde während des Prozesses durch Zutropfen von Ammoniak weitgehend konstant bei 7 gehalten
3B	8	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,2	pH-Wert wurde während des Prozesses durch Zutropfen von Natronlauge weitgehend konstant bei 7 gehalten
4B	8	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,2; zusätzlich Zugabe von 1% Kaliumperoxodisulfat	entsprechend Probe 3B
5B	8	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25%ig) auf 7,2; zusätzlich Zugabe von 1% Kaliumiodat	entsprechend Probe 3B
6B	8	pH-Wert-Einstellung des Anolyten mit Natronlauge (25 %ig) auf 7,2; zusätzlich Zugabe von 1% Wasserstoffperoxyd	entsprechend Probe 3B

1.4.1 Ablaugenanalytik der zweiten Versuchsreihe

1.4.1.1 Analytik der Gesamtablaugen

Die Ablaugen wurden aus zeitlichen Gründen nur den wichtigsten Standardanalysen unterzogen. Dazu zählt neben der Bestimmung des Gehaltes an phenolischen Hydroxylgruppen auch das Molekulargewicht. Aufgrund der Erfahrungen der ersten Versuchsreihe können daraus bereits wesentliche Auswirkungen hinsichtlich des späteren Verhaltens in Bindemittelformulierungen abgeleitet werden. Fraktionierungen waren aufgrund des großen Probenumfangs nicht möglich. Die Untersuchungsergebnisse wurden im Vergleich zu einer unbehandelten Ausgangsablauge bewertet.

Abb. 24 zeigt die Entwicklung des Gehaltes an phenolischen OH-Gruppen im Vergleich zur unbehandelten Ausgangsablauge BU-LS, Abb. 25 die Entwicklung des Molekulargewichtes. Für die Bestimmung des Molekulargewichtes gilt das bereits in Abschnitt 1.3.1 in Bezug auf die heterogene Zusammensetzung der Ablaugen gesagte, welche die Berechnung absoluter Molmassen nicht erlaubt.

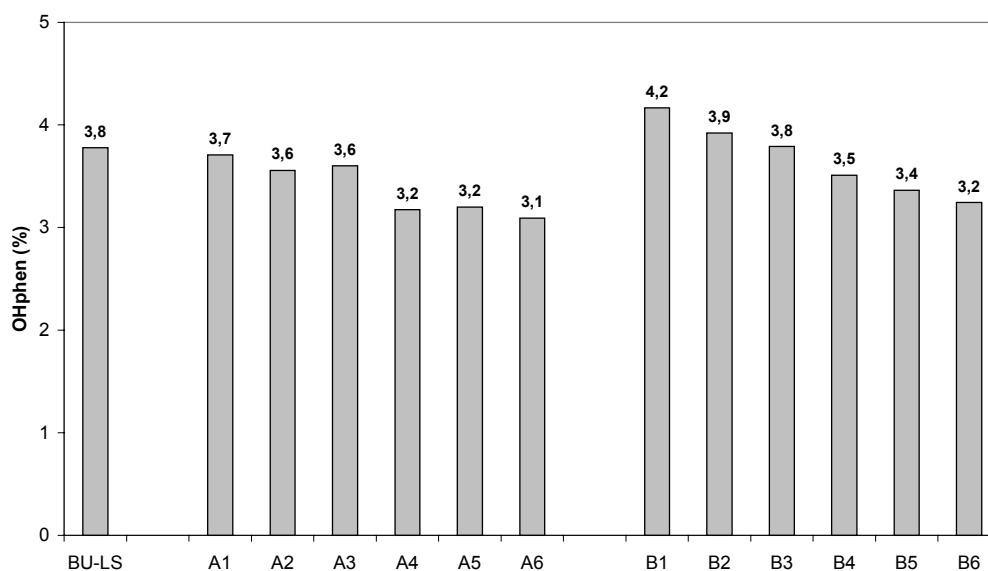


Abb. 24. OH_{phen} -Gehalt der Ablaugen; Probensatz A wurde 3 Stunden elektrolysiert, Probensatz B 8 Stunden.

Die Ergebnisse zeigen innerhalb der beiden Serien eine gute Übereinstimmung zwischen OH_{phen} -Gehalt und Molekulargewichtsbestimmung. Steigende OH_{phen} -Gehalte spiegeln sich in abnehmenden Molekulargewichten wieder. Auffällig ist, dass die Gehalte an phenolischen OH-Gruppen weder in Serie A noch in B signifikant von der unbehandelten Referenzablaue abweichen. Den deutlichsten Anstieg von 0,4% zeigt die Probe B1, während bei allen anderen Ablaugen der Gehalt unverändert bleibt oder sogar abfällt. Die OH_{phen} -Gehalte nach dreistündiger Elektrolysedauer liegen immer unter denen nach achtstündiger Behandlung, unabhängig von den sonstigen Unterschieden. Das deutet auf eine stärkere Fragmentierung infolge der verlängerten Elektrolyse hin. Die zugegebenen Oxidationsmittel der Proben 4-6 bewirken in beiden Serien eine deutliche Absenkung des OH_{phen} -Gehaltes, vermutlich infolge von vermehrten Kondensationsreaktionen.

Die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen bestätigen diesen Zusammenhang (Abb. 25). Im Vergleich zu der Referenzablaue sind die ermittelten M_w der Serie A deutlich erhöht, wobei offensichtlich besonders die Zugabe der Oxidationsmittel zu einer verstärkten Rekombination führt.

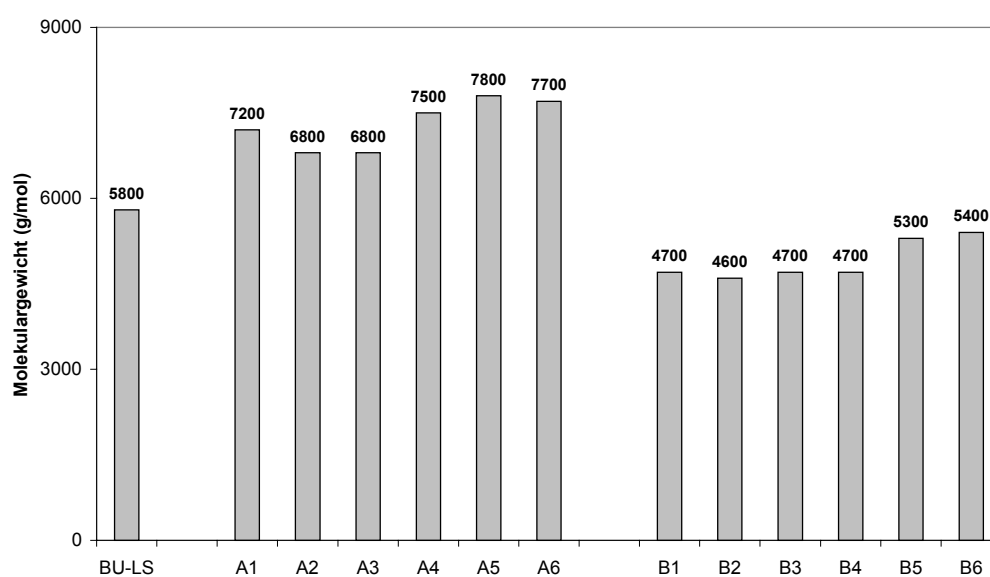


Abb. 25. Molekulargewicht der Ablaugen; Probensatz A wurde 3 Stunden elektrolysiert, Probensatz B 8 Stunden.

Die Schwankungen des Molekulargewichts innerhalb der beiden Serien sind gering. Nach einer dreistündigen Elektrolyse steigen die Molekulargewichte zunächst um 1000 bis max. 2000 g/mol im Vergleich zur Referenzablaue an. Die zugegebenen Oxidationsmittel der

Proben A4-A6 verstärken die Kondensationsreaktionen, jedoch sind die absoluten Änderungen gering. Die Molekulargewichte der Ablaugen nach achtstündiger Elektrolyse sind im Vergleich deutlich geringer und liegen 500-1000 g/mol unter der Referenz. Dieser Zusammenhang zeigt, dass in der ersten Phase der Elektrolyse Kondensationsreaktionen dominieren, während es dann im weiteren Verlauf zu einer vermehrten Fragmentierung kommt.

1.4.1.2 Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik

Die Anhebung des pH-Wertes auf ca. 7 scheint sich nicht in besonderem Maße auf die Ergebnisse auszuwirken, wie der Vergleich der Proben ohne pH-Wert Einstellung (1A, 1B) mit den übrigen Proben zeigt. Der Zusatz von Oxidationsmitteln bewirkt eine verstärkte Kondensation bei geringeren OH_{phen} -Gehalten, wodurch keine gesteigerte Reaktivität in späteren Bindemittelformulierungen zu erwarten ist. Die OH_{phen} -Gehalte und Molekulargewichte unterscheiden sich nicht wesentlich von den Ergebnissen der Versuchsreihe Nr. 1. Damit wird auch ein ähnliches Verhalten der Ablaugen in Leimformulierungen wahrscheinlich. Aufgrund der Erkenntnisse der ersten Versuchsreihe wurde aus diesem Grund auf die Untersuchung der Struktur-Wirkungsbeziehungen der modifizierten Ablaugen als Bindemittel oder Bindemittelzusatz sowie die Spanplattenprüfung verzichtet.

1.5 Versuchsreihe Nr. 3

Die elektrolytisch induzierten Änderungen in Bezug auf strukturelle Modifikationen der Ablaugenlignine reichten bislang nicht aus, Verbesserungen der Reaktivität zu bewirken. Um die prinzipiellen Möglichkeiten der Ligninoxidation in Bezug auf eine erhöhte Reaktivität in Leimformulierungen zu untersuchen, wurden Ablaugen im Rahmen der dritten Versuchsreihe in einem Büchi-Laborrührautoklaven unter Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Diese Technik besitzt den Vorteil, dass auch höhere pH-Werte eingestellt werden können, welche aufgrund der bereits geschilderten Restriktionen bei der Elektrolyse nicht zu realisieren sind.

Oxidationsbedingungen:

Ausgangsmaterial:	Magnesiumbisulfitablauge, 40%ig, pH 5
Aufheizdauer:	ca. 180 min
Zieltemperatur:	155°C
Sauerstoffdruck Start:	2,5 bar
Sauerstoffdruck bei ZT:	ca. 5 bar
Oxidationsdauer bei ZT:	60 min
Rührgeschwindigkeit:	ca. 275 UpM

Proben- bezeichnung	Start pH	End pH	pH-Wert-Einstellung
Ox1	5	4,1	keine
Ox5	13	9,5	5 M NaOH
Ox6	1,9	2,6	32% HCl

1.5.1 Abaugenanalytik der dritten Versuchsreihe

1.5.1.1 Analytik der Gesamtablaugen

Die analytischen Daten der Abaugen der dritten Versuchsreihe sind in Tab. 7 wiedergegeben. Die Ergebnissen der Elementaranalytik zeigen insbesondere für die Abaugen Ox5 und Ox6 höhere Gehalte an Sauerstoff, während bei Ox1 im Vergleich zu Referenzablauge BU-LS keine Änderung eintritt. Dies könnte auf eine intensivere Oxidation hinweisen. Die Gehalte der Methoxylgruppen der oxidierten Abaugen sind im Vergleich zur Referenzablauge erniedrigt. Offensichtlich kommt es zur Abspaltung dieser Gruppen unter den jeweiligen Bedingungen. Die weitaus stärkste Abspaltung findet wie zu erwarten unter alkalischen Bedingungen (Ox5) statt.

Tab. 7. Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Abaugen; alle Werte mit Ausnahme M_w sind Prozentangaben bezogen auf den Feststoffgehalt.

	Ablauge			
	BU-LS	Ox1	Ox5	Ox6
C¹	39,3	38,5	31,7	32,9
H¹	5,2	5,6	4,2	5,0
O¹	47,4	47,3	56,3	53,3
S¹	7,8	8,2	7,4	8,7
N¹	0,3	0,4	0,5	0,2
OH_{phen}²	3,8	3,5	3,0	2,6
OMe²	15,9	14,4	11,7	13,3
M_w (g/mol)³	4400	3900	2000	3700

¹ bezogen auf organischen Anteil

² bezogen auf Lignosulfonat Anteil

³ berechnet über Standard-Kalibrierung

Interessant ist der Vergleich von Molekulargewicht und Gehalt an phenolischen OH-Gruppen. Als Folge der Oxidation kommt es in allen Fällen zu einer Erniedrigung des Molekulargewichts. Diese ist unter alkalischen Bedingungen wiederum am stärksten ausgeprägt. Die starke Fragmentierung geht allerdings nicht mit einer korrespondierenden Zunahme des OH_{phen}-Gehaltes einher. Die Bindungen der Ligninbausteine werden nicht im Bereich der β-O-4-Bindungen gespalten, so dass es nicht zur Einführung neuer, reaktiver Gruppen kommt. Die

Verteilung der relativen Massenanteile der Ablaugen nach der Fragmentierung mittels Ultrafiltration zeigt Abb. 26. Es kommt zu einem nahezu vollständigen Abbau der hochmolekularen Fraktion F1 in der Ablauge Ox5. Zusätzlich wird auch das Material der Fraktion F4 stark fragmentiert bzw. abgebaut. Dies führt zu einer deutlichen Zunahme der Massenanteile der niedermolekularen Fraktion F5. Im Vergleich dazu unterschieden sich die Massenanteile der Ablaugenfraktionen von Ox1 bzw. Ox6 weniger von der Ausgangsablauge BU-LS.

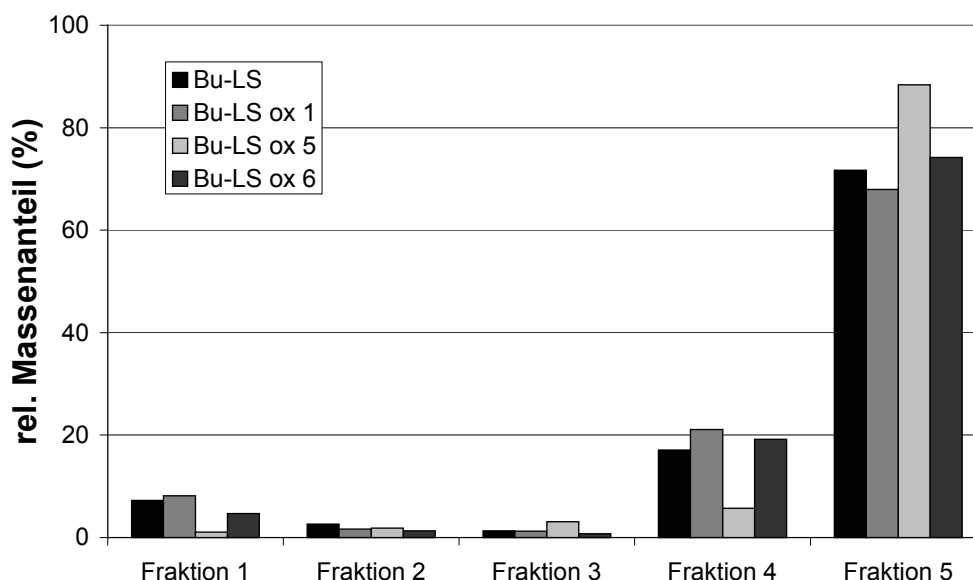


Abb. 26. Relativer Massenanteil der festen Ablaugenbestandteile nach Trennung mittels Ultrafiltration.

1.5.1.2 Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik

Die Analytik der Gesamtablaugen zeigt eine starke Abnahme des Molekulargewichtes der Ablauge Ox5, während die Ablaugen Ox1 sowie Ox6 deutlich geringere Unterschiede aufweisen. Die dritte Versuchsreihe verdeutlicht, dass eine oxidative Fragmentierung der Lignosulfonate prinzipiell möglich ist. Allerdings sind dafür stark alkalische Bedingungen notwendig, welche aus technischen Gründen bei der Elektrolyse nicht angewendet werden können. Auch muss beachtet werden, dass zur Anhebung des pH-Wertes große Mengen Alkali notwendig sind, welche in der anschließenden Anwendung in Leimformulierungen die Aushärtung stören, sowie die Witterungsbeständigkeit herabsetzen können. Darüber hinaus wird auch in diesem Fall keine Erhöhung der reaktiven Gruppen erreicht.

1.5.2 Leimanalytik der dritten Versuchsreihe

Im Rahmen der Leimanalytik der LMUF-Abmischungen der dritten Versuchsreihe wurden die Ablaugen Ox1 und Ox5, sowie die Referenzablaugen BU-LS untersucht. Die Ablauge Ox6 wurde nicht weitergehend analysiert, da die sehr niedrigen OH_{phen} -Gehalte keine Verbesserungen in den Leimformulierungen erwarten lassen. Die OH_{phen} -Gehalte von Ox5 fallen zwar auch im Vergleich zur Referenzablauge ab, jedoch soll an dieser Probe der Einfluss des stark erniedrigten Molekulargewichts und des verminderten OMe-Gehaltes untersucht werden.

1.5.2.1 Laborkennwerte

Mischharze der ersten Versuchsreihe zeigten bei Einsatz elektrolysierter Ablaugen deutlich verringerte Gelierzeiten. Diese dürfen aus Gründen der Verarbeitbarkeit jedoch nicht zu niedrig liegen. Daher wurden die pH-Werte der Leimmischungen dieser Versuchsreihe auf ca. 7 eingestellt. Verglichen mit dem reinen MUF-Produkt weisen LMUF-Leimmischungen keine wesentlichen Änderungen der Gelierzeit auf (Tab. 8). Prinzipiell sollten die Ablaugen damit als Zusatz in Harzmischungen geeignet sein.

Tab. 8. Einfluss des Ablaugentyps auf die Laborkennwerte von LMUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

	MUF	Leimzusatz (MUF:LH 90:10)		
		BU-LS	Ox1	Ox5
Gelierzeit (s)	63	66	67	68
pH	7,1	6,7	6,9	7,1
Feststoff (%)	65	60	60	57

Als Basisharz für die Mischprodukte wurde bislang stets ein hochwertiges MUF-Harz eingesetzt. Um festzustellen, inwieweit ein weniger feuchtebeständiges Produkt auf den Zusatz der Lignine reagiert, wurden Harzmischungen mit einem E2-Harnstoff-Formaldehyd-Harz hergestellt. Eine Einstellung des pH-Wertes fand nicht statt. Bei den Harzgemischen fällt auf, dass der Zusatz der Ablaugen zu deutlich höheren Gelierzeiten als für das reine Harz führt (Tab. 9).

Tab. 9. Einfluss des Abлагentyps auf die Laborkennwerte von LUF-Harzen (Mischungsverhältnis UF:L 90:10).

	UF	Leimzusatz (UF:LH 90:10)		
		BU-LS	Ox1	Ox5
Gelierzzeit (s)	59	72	76	68
pH	6,2	5,0	6,0	6,5
Feststoff (%)	67	60	60	59

1.5.2.2 Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK

Das Aushärtungsverhalten der LMUF/LUF-Klebstoffmischungen wurde mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Verglichen mit dem Signalverlauf des reinen MUF-Harzes zeigen die Thermogramme der Harzgemische einen weitgehend ähnlichen Verlauf der Härtingsreaktion (Abb. 27).

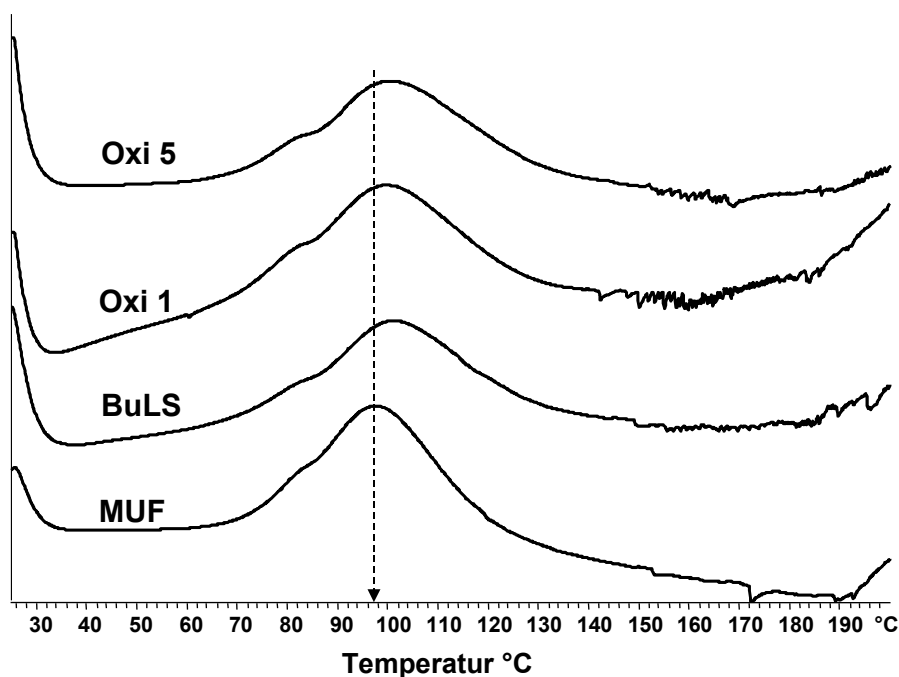


Abb. 27. Einfluss von Abлагentyp und Abлагenmenge auf die Aushärtung des MUF-Bindemittels.

Die Haupthärtungsreaktion beginnt bei etwa 65°C, weist bei ca. 100°C das Intensitätsmaximum auf und ist bei ca. 150°C abgeschlossen. Die LMUF-Mischungen zeigen eine leicht verzögerte Aushärtung, welche für die nicht modifizierte Ablauge BU-LS am stärksten ausgeprägt ist (Tab. 10). Alle Ablaugen führen in den LMUF-Gemischen zu einer geringen Verminderung der Reaktionswärme. Damit unterscheiden sich diese Ablaugen nicht von den bislang eingesetzten Produkten.

Tab. 10. Einfluss des Ablagentyps auf Peakmaximum und Reaktionsenthalpie der Referenzharze und deren Ligninabmischungen.

		Peakmaximum (°C)		Reaktionsenthalpie (J/g)	
		MUF	UF	MUF	UF
100:0	MUF	97,6		135	
	UF		83,6		182
90:10	BU-LS	101,0	92,7	110	116
	Ox1	99,4	93,8	122	109
	Ox5	100,3	94,9	109	114

Die Thermoanalyse des UF-Harzes und der LUF-Mischungen zeigt anschaulich, dass auch in diesem Fall durch den Ablaugenzusatz eine Verzögerung der Aushärtungsreaktion einsetzt (Abb. 28, Tab. 10). So beginnt die exotherme Vernetzungsreaktion des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes bei 65°C und erreicht bereits bei ca. 84°C ihr Maximum. Bei den LUF-Mischungen verzögert sich der Reaktionsbeginn um ca. 10°C. Darüber hinaus wird bei allen Ansätzen eine deutliche Reduzierung der Reaktionswärme festgestellt. Letztendlich deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass der Vernetzungsgrad der Harze durch den Ligninzusatz herabgesetzt wird. Folglich muss bezüglich der Feuchtebeständigkeit der Harze und der damit hergestellten Spanplatten mit Einbußen gerechnet werden.

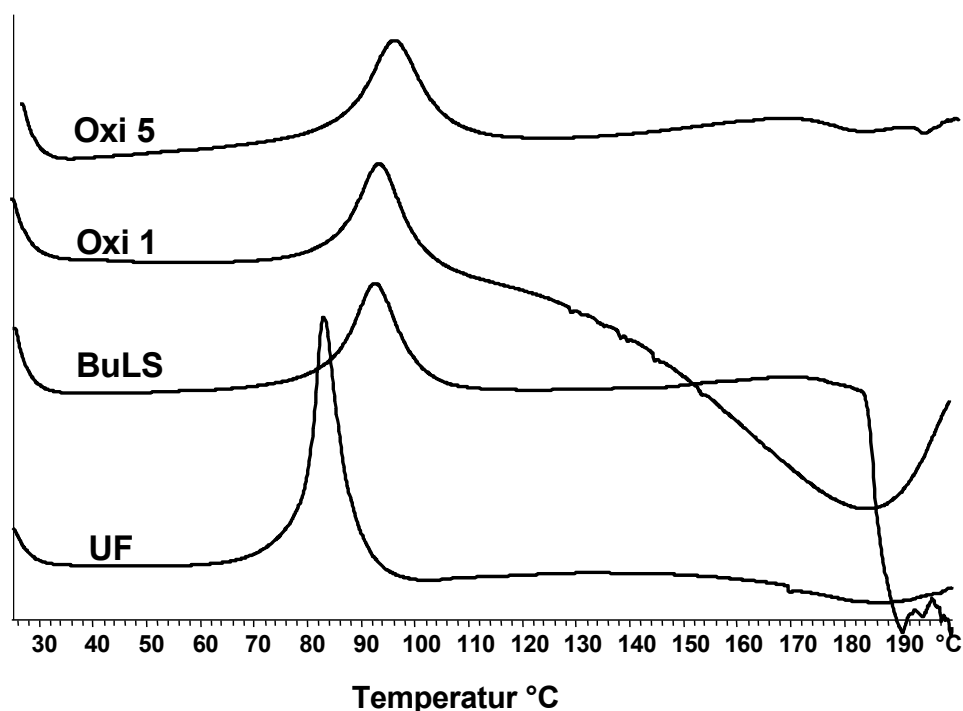


Abb. 28. Einfluss von Abلاغentyp und Abلاغenmenge auf die Aushärtung des UF-Bindemittels.

1.5.2.3 Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit

Von den in Versuchsreihe 1 untersuchten Mischharzen ergab das LMUF-Harz mit LH pH 1 die besten Ergebnisse hinsichtlich der Hydrolysestabilität, wenngleich dieser Effekt offenbar auf den niedrigeren pH-Wert der Ablauge zurückgeführt werden muss. Ziel der dritten Versuchsreihe war die Verschärfung der Oxidationsbedingungen. Wie in Abb. 29 zu erkennen, weisen die unter Verwendung von Ox1 hergestellten Harze Substanzverluste von etwa 15% auf. Damit zeigen diese Klebstoffe eine ebenso gute Hydrolysebeständigkeit wie die zuvor untersuchte Mischung mit LH pH 1. Da die Leimflotten der Gemische aus Versuchsreihe 3 jedoch auf einen pH-Wert von ca. 7 eingestellt wurden, scheint die Ablauge Ox1 prinzipiell etwas besser in das Harznetzwerk integriert zu werden. Allerdings besteht auch hier immer noch eine große Differenz zu dem MUF-Referenzharz.

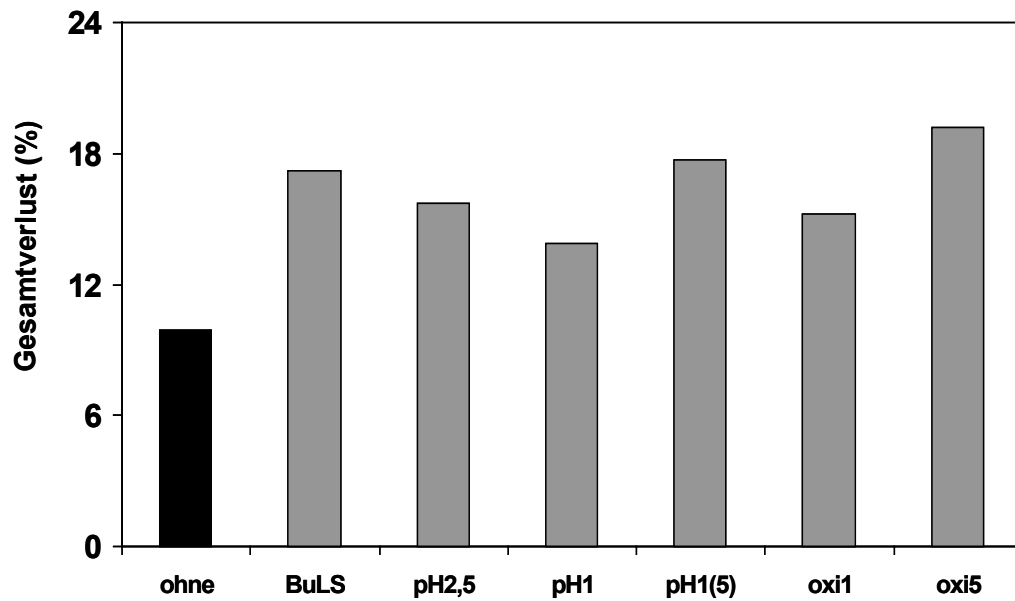


Abb. 29. Einfluss des Ablagentyps auf die Hydrolysebeständigkeit von LMUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

Die Hydrolyseversuche der UF-Harzmischungen zeigen, dass der Ligninzusatz die Anfälligkeit der Harze gegenüber dem hydrolytischen Abbau erhöht. Auch mit den modifizierten Ablagen kann keine Verbesserung der Klebstoffqualität erreicht werden (Abb. 30).

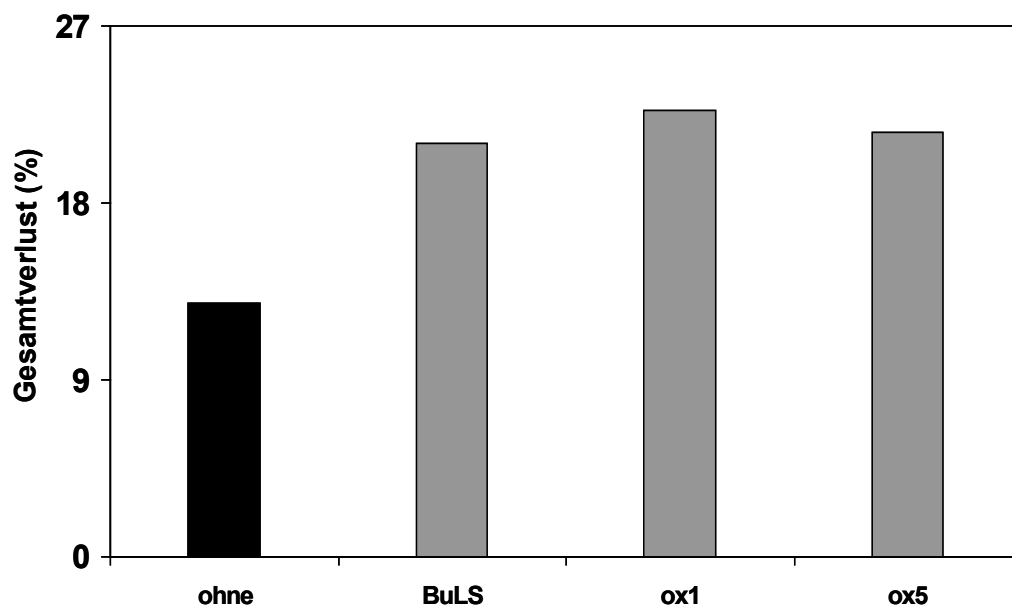


Abb. 30. Einfluss des Ablagentyps auf die Hydrolysebeständigkeit von LUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

Die höheren Masseverluste bei der Hydrolyse haben nicht zwangsläufig eine höhere Formaldehydabgabe zur Folge (Abb. 31). So beträgt die hydrolytisch freigesetzte Formaldehydmenge unabhängig vom eingesetzten Harz ca. 28 mg/g Harz.

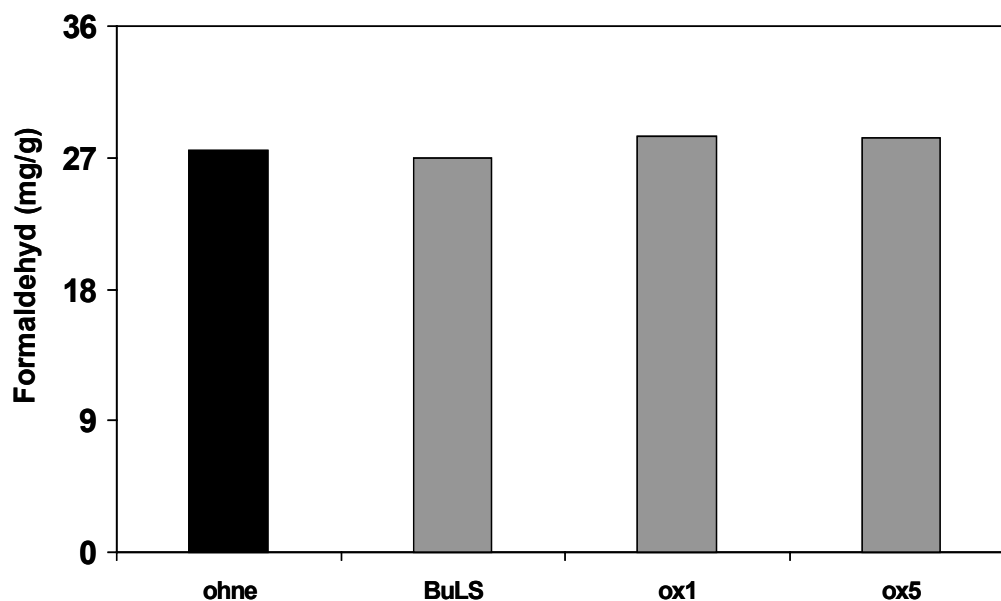


Abb. 31. Einfluss des Ablagentyps auf die Formaldehydfreisetzung bei der Hydrolyse von LUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

1.5.3 Spanplattenprüfung

Üblicherweise werden bei der Sauerstoffoxidation von Lignin die günstigsten Resultate im alkalischen pH-Bereich erzielt. Dementsprechend zeigte die Ultrafiltration der unter alkalischen Bedingungen oxidierten Ablauge Ox5 einen deutlichen Abbau des Lignins (vgl. Abb. 26). Daher wurde für die Herstellung von Laborplatten zunächst die Ablauge Ox5 eingesetzt. Die oxidierte Ablauge wies einen pH von 10 auf. Um die Aushärtung des LMUF-Gemisches nicht zu beeinträchtigen, wurde vor der Herstellung der Leimflotte die Ablauge zunächst auf einen pH von 7 eingestellt. Der Vorpressling wies zwar eine ausgezeichnete Kaltklebrigkeit auf, doch zeigen die an der Laborspanplatte durchgeführten Untersuchungen, dass mit der oxidierten Ablauge insgesamt keine Verbesserung der Spanplatteneigenschaften erreicht werden kann (Abb.32+33).

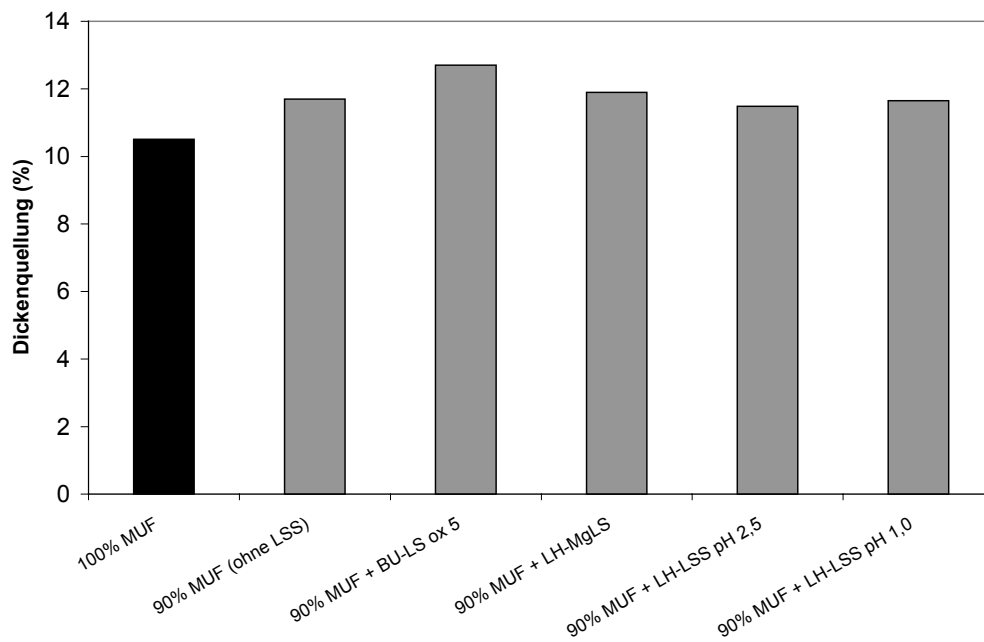


Abb. 32. Einfluss des Ablaugentyps auf die Dickenquellung (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

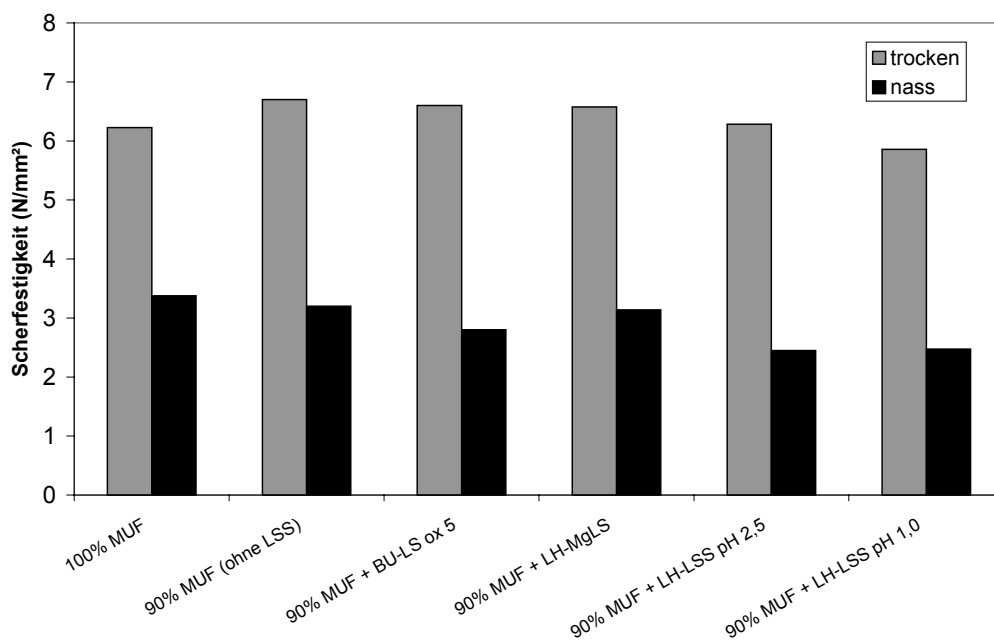


Abb. 33. Einfluss des Ablaugentyps auf die Scherfestigkeit (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

1.5.4 Schlussfolgerungen aus Leimanalytik und Spanplattenprüfung

Die Ergebnisse der dritten Versuchsreihe ergeben keine Verbesserungen der Spanplatteneigenschaften durch den Einsatz der intensiv oxidierten Ablaugen. Trotz einer deutlichen Fragmentierung der Ablauge Ox5 als Folge der Sauerstoffoxidation unter alkalischen Bedingungen gelingt es nicht, zusätzliche reaktive Gruppen in das Ligninmolekül einzuführen. Dies führt zu einer unvollständigen Netzwerkbildung während der Aushärtung und damit zu gesteigerten Hydrolyseverlusten. Letztendlich weisen die unter Verwendung von oxidierte Ablauge hergestellten Spanplatten auch keine verbesserte Qualität auf.

Als Konsequenz aus diesen Erkenntnissen muss bezweifelt werden, ob prinzipiell allein durch oxidative Vorgänge eine ausreichende Aktivierung und damit Integration der Ligninbausteine in das Harznetzwerk möglich ist.

1.6 **Versuchsreihe Nr. 4**

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen trotz der teilweise zu beobachtenden Oxidation keine Verbesserungen durch den Einsatz elektrolysierter Ablaugen in den Leimformulierungen und Platten. Eine mögliche Ursache kann der störende Einfluss von Nicht-Ligninbestandteilen der Ablauge sein.

Die Lignosulfonate machen ungefähr die Hälfte der Feststoffanteile der Sulfitablauge aus. Unter Umständen überdecken die Nicht-Ligninbestandteile (Kohlenhydrate und Anorganika) die in Bezug auf die Reaktivität positiven elektrolytischen Änderungen an den Ligninmolekülen. Die Kohlenhydratanteile können zwar einen positiven Einfluss auf die Kaltklebrigkeit der Späne vor dem Verpressen haben, leisten allerdings wie auch die anorganischen Bestandteile keinen Beitrag bei der Ausbildung des Leimnetzwerkes. Darüber hinaus kommt es vermutlich sogar zu einer Störung bei der Vernetzung sowie einer verminderten Witterungsbeständigkeit.

Um diesem Einfluss zu untersuchen wurde in der vierten Versuchsreihe eine elektrolysierte Ablauge (BU-LSS) sowie eine unbehandelte Referenzablauge (BU-LS) mittels Ultrafiltration in zwei Fraktionen ($M_w > 1000$ g/mol; $M_w < 1000$ g/mol) getrennt. Während die Fraktion > 1000 g/mol aus weitgehend reinen Lignosulfonaten bestehen sollte, befinden sich in der Fraktion < 1000 g/mol neben den niedermolekularen Ligninfragmenten der größte Teil der Kohlenhydrate und Anorganika.

Auf der anderen Seite zeigten die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe, dass besonders die niedermolekularen Lignosulfonate hohe Gehalte an phenolischen OH-Gruppen aufweisen. Diese hochreaktiven Anteile werden nach einer solchen Trennung zusammen mit den Verunreinigungen in der Fraktion < 1000 g/mol zu finden sein. Als Folge können wiederum verminderte Reaktivitäten in der Fraktion > 1000 g/mol auftreten.

Nach der Ermittlung der analytischen Kenndaten wurden Laborwerte und Hydrolysebeständigkeit der Fraktionen in MUF- und UF-Abmischungen ermittelt, sowie Spanplattenprüfungen durchgeführt. Dabei wurden schwerpunktmäßig die Fraktionen > 1000 g/mol untersucht, da hier die größten Erfolgchancen vermutet wurden.

Elektrolysebedingungen für BU-LSS:

Anolyt:	Magnesiumbisulfitablauge, 42%ig
Katholyt:	20%ige Schwefelsäure
Stromdichte:	200 mA/cm ²
Spannung:	13 V
Temperatur:	max. 60°C
Elektrolysedauer:	60 min

1.6.1 Ablaugenanalytik

1.6.1.1 Analytik der Gesamtablauge

Die wichtigsten Kenndaten der untersuchten Ablaugen gibt Tabelle 11 wieder. Unter den sehr scharfen Elektrolysebedingungen kommt es bereits nach einer einstündigen Behandlung zu signifikanten Magnesiumabnahme. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse ähnliche Tendenzen wie die Untersuchungen der ersten Versuchsreihe.

Tab.11. Chemische Zusammensetzung der Ablaugen; alle Werte sind Prozentangaben bezogen auf den Feststoffgehalt.

	Ablauge	
	BU-LS	BU-LSS
Asche	11.3	7.6
Mg	5.7	4.0
LS	42.1	46.5
C¹	39.3	38.4
H¹	5.2	5.3
O¹	47.4	47.5
S¹	7.8	8.8
N¹	0.3	0.0
OH_{phen}²	3.3	3.4
OMe²	15.7	15.5

¹ bezogen auf organischen Anteil

² bezogen auf Lignosulfonat-Anteil

1.6.1.2 Ablaugenfraktionierung und Analytik

Die Fraktionierung der Ablaugen wurde mit der 1000D Ultrafiltrationsmembran durchgeführt. Bei der unbehandelten Ablauge BU-LS befinden sich ca. 28% der Feststoffanteile der Ablaugen in der Fraktion >1000 g/mol. Durch den elektrolytischen Einfluss erhöht sich dieser Anteil in Folge von Kondensationsreaktionen in der Ablauge BU-LSS auf 32%. Damit steigt auch das mittels konventioneller Kalibrierung berechnete Molekulargewicht der Gesamtablaugen sowie der Fraktion >1000 g/mol deutlich an (Tab.12). Weiter elektrolytisch bedingte Unterschiede zwischen den einzelnen Proben können nicht festgestellt werden.

Tab. 12. *Molekulargewichte, Polydispersitäten und Wiederfindungsraten der unterschiedlichen Ablaugen ermittelt über GPC.*

Ablauge	Fraktion	M _w	M _n	M _w /M _n
		(g/mol)		
BU-LS	Gesamt	4400	590	7,5
	<1000 g/mol	900	330	2,7
	>1000 g/mol	14100	5200	2,7
BU-LSS	Gesamt	6100	510	12
	<1000 g/mol	850	350	2,4
	>1000 g/mol	17900	6900	2,6

1.6.1.2 Schlussfolgerungen aus der Ablaugenanalytik

Die Analytik der Ablaugen zeigt die schon bekannten Einflüsse der Elektrolyse: Abnahme der Kationenkonzentration und Zunahme des Molekulargewichts infolge von Kondensationsreaktionen. Ob Fraktionierung einen positiven Einfluss auf die LMUF-Bindemittel ausübt und ob durch diese Vorreinigung auch ein Einfluss der Elektrolysebehandlung sichtbar wird, kann ohne Praxisversuche nicht abgeschätzt werden.

1.6.2 Leimanalytik

1.6.2.1 Laborkennwerte

Der Vergleich der Gelierzeiten zeigt, dass bei Zugabe von BU-LS eine leichte Verzögerung der Aushärtungsreaktion eintritt (Tab. 13). Wird der höhermolekulare Anteil dieser Ablauge zugesetzt, so erhöht sich die Gelierzeit gegenüber dem reinen MUF-Harz deutlich. Im Gegensatz dazu führt der Zusatz der elektrolytisch behandelten Ablauge BU-LSS zu einer geringfügigen Beschleunigung der Härtingsreaktion. Besonders auffällig ist die kurze Gelierzeit bei Zusatz des niedermolekularen Anteils der elektrolytisch behandelten Ablauge. Verglichen mit der Mischung aus MUF-Harz und Gesamtablauge BU-LSS wird der Gelierpunkt im Harzgemisch mit der Fraktion <1000g/mol trotz eines vergleichbaren pH-Wertes bereits 15 Sekunden früher erreicht.

Tab.13. Einfluss der fraktionierten Ablaugenbestandteile auf die Laborkennwerte von MUF-Harzen (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

	MUF	BU-LS			BU-LSS		
		Gesamt	>1000g/mol	<1000g/mol	Gesamt	>1000g/mol	<1000g/mol
Gelierzeit (s)	63	66	76	-	57	55	42
pH	7,1	6,9	6,8	-	6,2	6,5	5,9
Feststoff (%)	64,5	60	60	-	62	60	60

Die Gelzeiten der untersuchten LUF-Gemische (UF: 59 s; UF-BU-LS Gesamt: 72 s; UF-BU-LS>1000g/mol: 72s) zeigen ebenfalls eine verzögerte Härtingsreaktion durch Zusatz der nicht elektrolysierten Ablauge.

1.6.2.2 Untersuchung des Aushärtungsverhaltens mittels DDK

Die bislang durchgeführten Versuche zeigten stets eine Beeinträchtigung des Aushärtungsverlaufes durch den Abaugenzusatz. Abb. 34 zeigt dies am Beispiel des Thermogrammes des MUF/BU-LS-Gesamt-Klebstoffes. Verglichen mit dem Referenzharz tritt das Peakmaximum bei einer höheren Temperatur auf und die Reaktionsenthalpie nimmt ab.

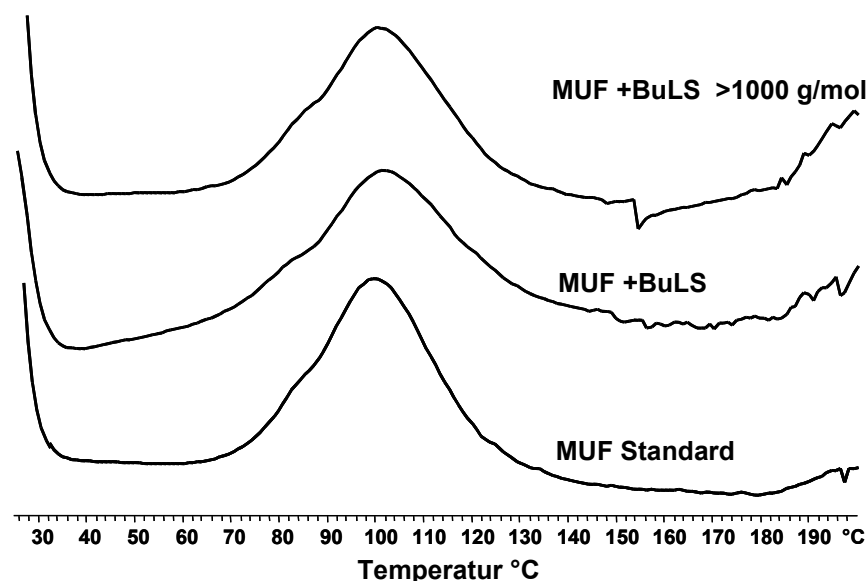


Abb. 34. Einfluss der Abaugenfraktion BU-LS auf die Aushärtung des LMUF-Bindemittels (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

Wird hingegen der höhermolekulare Abaugenanteil eingesetzt, so liegt das Peakmaximum wieder unter 100°C und die Reaktionsenthalpie der Harzmischung weist mit 134 J/g einen der Referenzprobe nahezu entsprechenden Wert für die Reaktionsenthalpie auf (Tab. 14). Ähnliche Befunde ergeben auch die Untersuchungen der Harzmischungen mit elektrolysierter Ablauge BU-LSS bzw. der daraus gewonnenen Fraktionen (Abb. 35, Tab. 14).

Tab. 14. Einfluss der Abaugenfraktionierung auf Peakmaximum (P_{max}), Onsettemperatur und Reaktionsenthalpie (ΔH) des LMUF-Bindemittels (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

	MUF	BU-LS			BU-LSS		
		Gesamt	>1000 g/mol	<1000g/mol	Gesamt	>1000g/mol	<1000g/mol
Onset (°C)	76,1	77,8	76,2	-	72,6	75,0	67,8
P_{max} (°C)	97,6	101,0	99,9	-	97,1	98,2	94,7
ΔH (J/g)	135	111	134	-	111	133,5	134

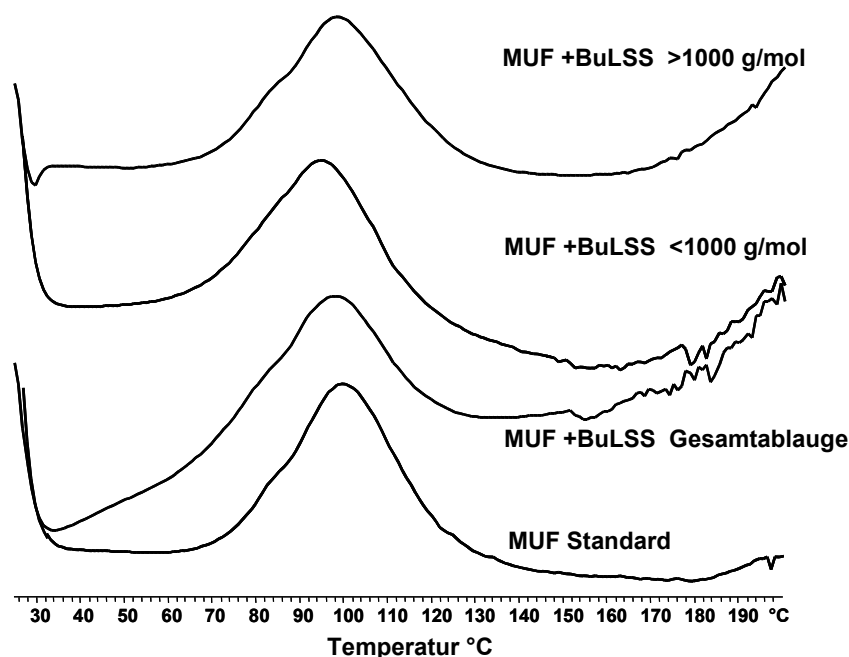


Abb. 35. Einfluss der Abaugenfraktionen BU-LSS auf die Aushärtung des LMUF-Bindemittels (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

Zusätzlich wurde in dieser Versuchsreihe die niedermolekulare Fraktion <1000 g/mol eingesetzt. Wie die thermoanalytische Untersuchung zeigt, stört diese Fraktion den Reaktionsverlauf nicht. Hierauf deutet sowohl das Peakmaximum als auch die hohe Reaktionsenthalpie hin. Gleichwohl zeigen die Beständigkeitsuntersuchungen (vergl. Kap. 1.6.2.3), dass das entsprechende Harzgemisch eine gegenüber der Referenzprobe schwächere Hydrolysestabilität aufweist.

Verglichen mit dem Referenzharz zeigen LUF-Harzgemische eine deutliche Abnahme der Reaktionswärme (Abb. 36, Tab. 15).

Tab. 15. Einfluss der Abaugenfraktionierung auf Peakmaximum (P_{max}), Onsettemperatur und Reaktionsenthalpie (ΔH) des LUF-Bindemittels (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

	UF	BU-LS		
		Gesamt	>1000 g/mol	<1000 g/mol
Onset (°C)	81,8	83,6	83,0	-
P_{max} (°C)	82,3	92,7	89,8	-
ΔH (J/g)	182	117	113	-

Darüber hinaus ist das Peakmaximum zu höheren Temperaturen verschoben. Die Charakteristik des Aushärtungsvorganges kann im Fall des UF-Harzes durch den Einsatz der höhermolekularen Ablaugenfraktion aber nur unwesentlich verändert werden. So verringert sich zwar die Temperatur bei der das Peakmaximum auftritt, doch bleibt die Reaktionswärme mit 113 J/g vergleichsweise niedrig.

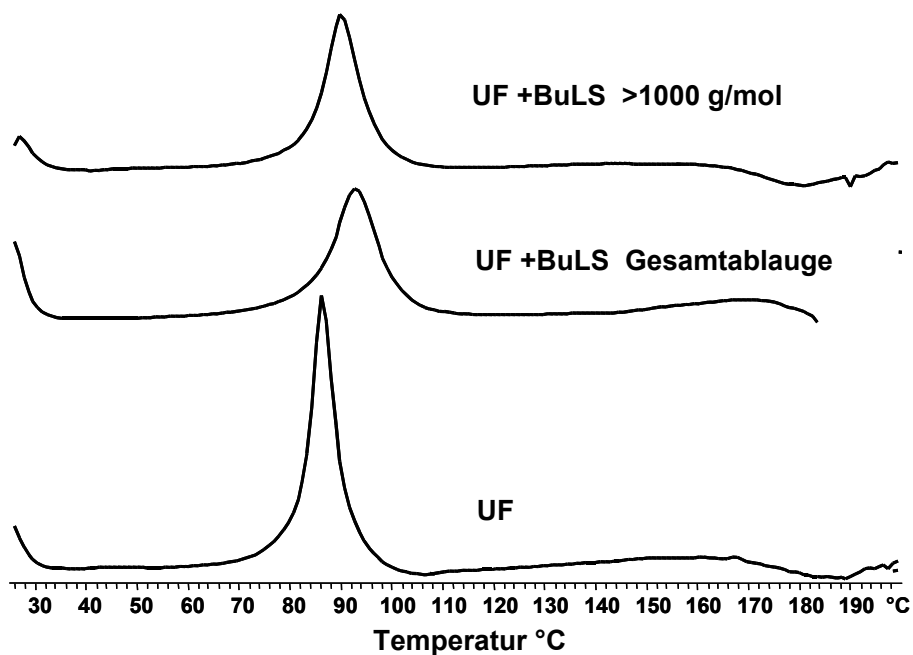


Abb. 36. Einfluss der Ablaugenfraktionen BU-LS auf die Aushärtung des LUF-Bindemittels (Mischungsverhältnis MUF:L 90:10).

1.6.2.3 Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit

Bei Einsatz der nicht fraktionierten Ablauge als Bindemittelsubstitut werden bislang stets LMUF-Harze erhalten, deren Hydrolysebeständigkeit im Vergleich zum reinen MUF-Produkt nachlässt (Abb. 37). Auch der Einsatz der elektrolytisch vorbehandelten aber nicht fraktionierten Ablauge BU-LSS verbessert die Einbindung der Ligninmoleküle in das Polymer nicht. Setzt man hingegen dem Harz die Fraktion BU-LS >1000 g/mol zu, so kann die Hydrolysebeständigkeit deutlich gesteigert werden.

Mit dem Einsatz der höhermolekularen Fraktion der elektrolytisch behandelten Ablauge BU-LSS gelingt es sogar, die Hydrolysebeständigkeit des reinen MUF-Harzes annähernd zu erreichen. Das Harz in dem die niedermolekularen Bestandteile als Co-Polymer dienen zeigt dagegen bei der Hydrolyse hohe Masseverluste. Vermutlich werden insbesondere die Nicht-Ligninbestandteile kaum in das Harznetzwerk eingebaut und beeinträchtigen so die Vernetzungsgüte des Polymers.

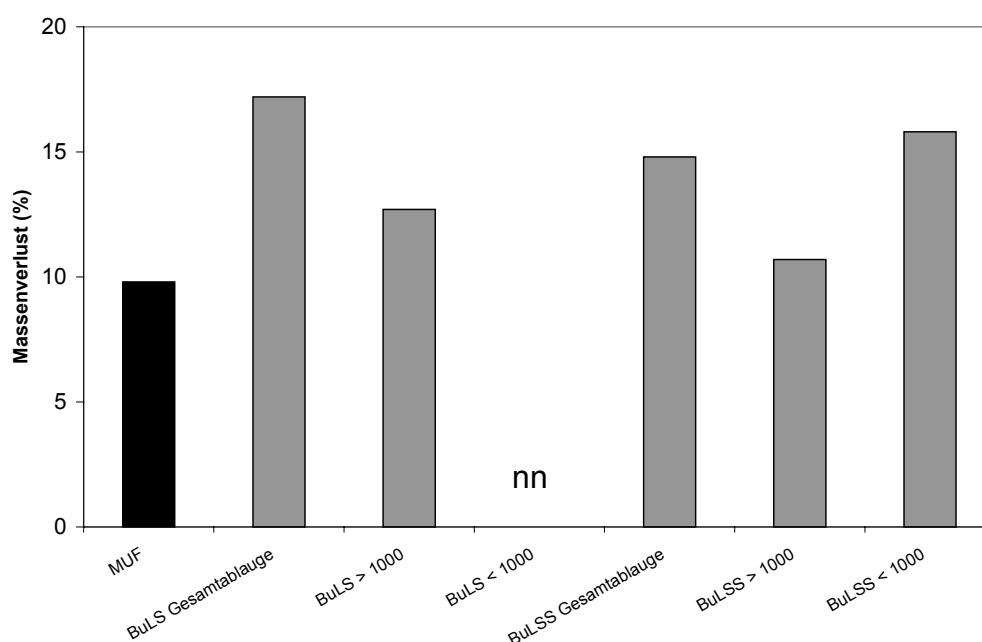


Abb. 37. Einfluss der Ablaugenfraktionierung auf die Hydrolysebeständigkeit der LMUF-Harze (Mischungsverhältnis 90:10).

Die hydrolytisch bewirkte Formaldehydfreisetzung zeigt für alle untersuchten Harzmischungen dieser Versuchsreihe ein ähnliches Niveau, wobei tendenziell jedoch leicht niedrigere Formaldehydwerte für die Leimmischungen mit elektrolysierten Ablauge oder Ablaugenbestandteilen gemessen werden (Abb. 38).

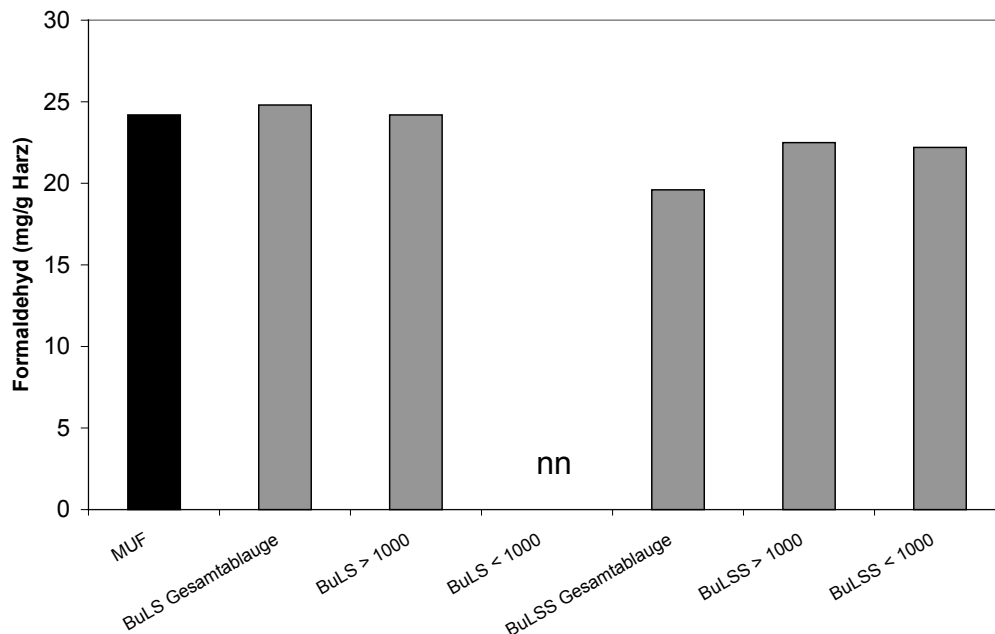


Abb. 38. Einfluss der Ablaugenfractionierung auf die Formaldehydfreisetzung der LMUF-Harze (Mischungsverhältnis 90:10).

Der bessere Einbau der höhermolekularen Ablaugenbestandteile wird auch bei Verwendung eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes festgestellt (Abb. 39). Hier wird die Hydrolysebeständigkeit des Ausgangsharzes bereits bei Verwendung der nicht elektrolysierten höhermolekularen Ablaugenbestandteile erreicht.

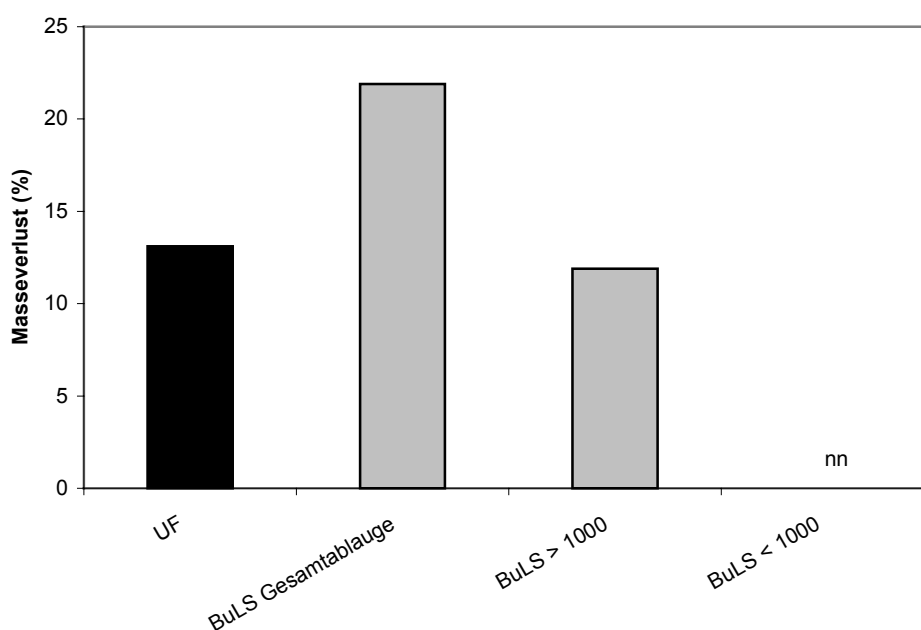


Abb. 39. Einfluss der Ablaugenfraktionierung auf die Hydrolysebeständigkeit der LUF-Harze (Mischungsverhältnis 90:10).

1.6.3 Spanplattenprüfung

Aufgrund der ausgezeichneten Verträglichkeit der höhermolekularen Ablaugenbestandteile mit den Aminoharzen sowie den guten Resultaten bei der Beständigkeitsprüfung der gehärteten Klebstoffgemische wurden größere Mengen der Ablauge BU-LSS fraktioniert und zur Herstellung von Spanplatten verwendet.

Wegen der begrenzten Probenmenge konnte am Spankuchen keine Tack-Prüfung durchgeführt werden. Die Vorpresslinge waren aber sehr stabil, was auf eine gute Kaltklebrigkeit hinweist. Erstmals wurde die V70-Quellung durch Zugabe von Ablauge verbessert (Abb. 40). Überraschenderweise ergeben jedoch nicht nur die Leime mit höhermolekularen Ablaugenfraktionen Spanplatten mit geringen Quellwerten. Auch der Einsatz der niedermolekularen Fraktion führt zu Platten mit verringerter Quellungsneigung. Über die Ursachen für diese Beobachtung können noch keine Aussagen gemacht werden.

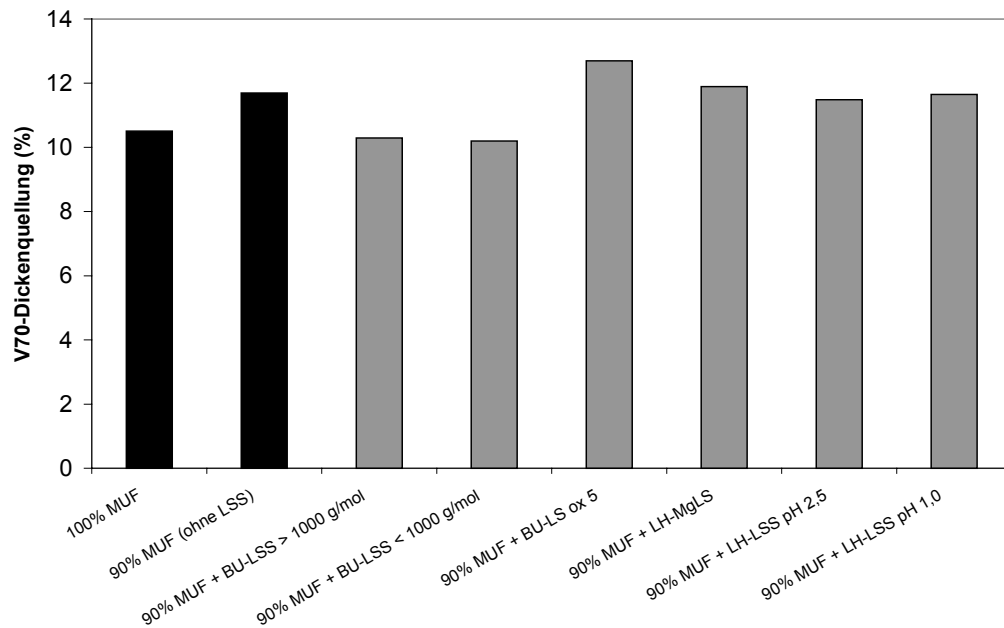


Abb. 40. Einfluss des Abلاغentyps auf die Dickenquellung (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

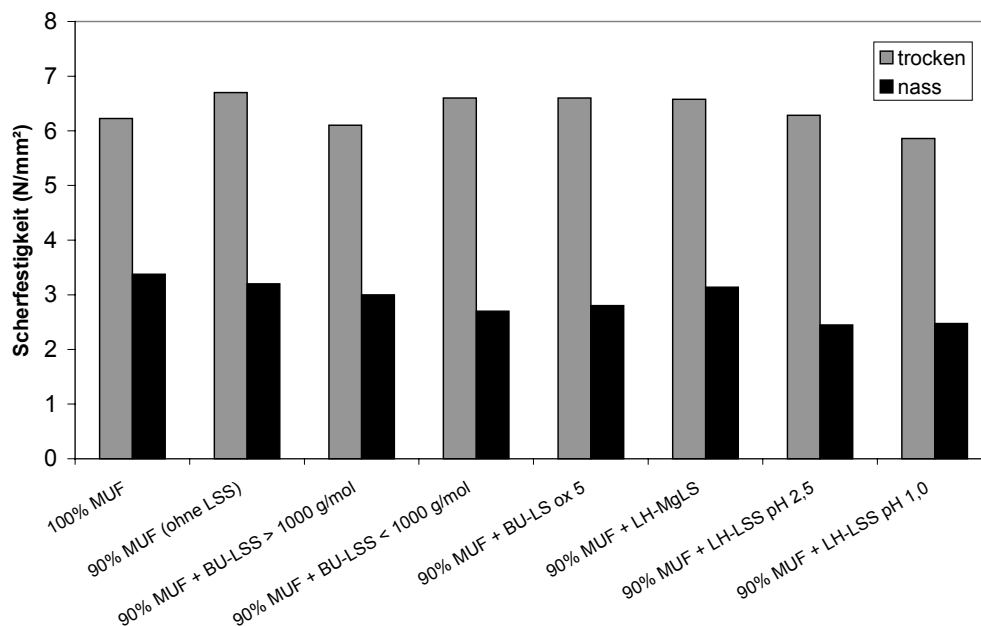


Abb. 41. Einfluss des Abلاغentyps auf die Trocken- und Nass-Scherfestigkeit (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

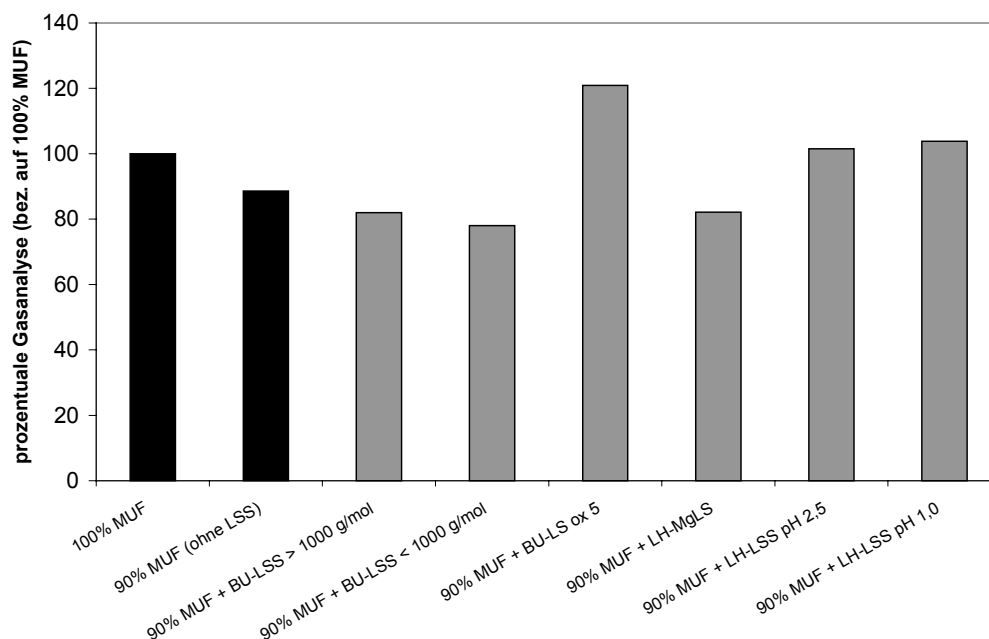


Abb. 42. Einfluss des Ablaagentyps auf die Gasanalysenwerte (Mischungsverhältnis MUF:LH 90:10).

Die Trocken-Scherfestigkeiten der LMUF-gebundenen Laborplatten weisen ein Festigkeitsniveau auf wie es bei Einsatz von reinem MUF erreicht wird (Abb. 41). Die Scherfestigkeit nach V70-Test liegt jedoch unter den Standardwerten. Probe 2 (Zusatz von BU-LSS <1000 g/mol) weist verglichen mit Probe 1 (BU-LSS >1000 g/mol) bei einer höheren Trocken-Scherfestigkeit eine geringere Nass-Scherfestigkeit auf. Als weiterer Materialkennwert wurde die nachträgliche Formaldehydabgabe der Spanplatten mittels Gasanalyseverfahren (EN 717-2) ermittelt (Abb. 42).

Die aus den Proben entweichende Formaldehydmenge ist bei Einsatz der fraktionierten Ablaugenbestandteile um ca. 20% niedriger als bei Einsatz des reinen MUF-Harzes. Dies kann einerseits auf den reduzierten Anteil des MUF-Harzes in der Leimmischung zurück geführt werden. Andererseits zeigt der Vergleich mit Spanplatten die lediglich 90% der üblicherweise eingesetzten Harzmenge enthalten, dass der Zusatz fraktionierter Ablauge eine zusätzliche Reduzierung der Formaldehydemission um bis zu 15% bewirkt. Auch diese Untersuchung zeigt, dass sowohl der höher- als auch der niedermolekulare Anteil als Formaldehydfänger wirken kann.

1.6.4 Schlussfolgerungen aus der Leimanalytik und Spanplattenprüfung

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass eine elektrolytische Behandlung der Ablaugen allein offenbar nicht zur erwarteten Verbesserung der Lignin-Vernetzbarkeit führt. Ein geeigneter Weg zur Verbesserung des Lignineinbaus in das Aminoharznetzwerk ist die Abtrennung der niedermolekularen Ablaugenbestandteile mittels Ultrafiltration. Die hochmolekularen Bestandteile der Ablauge werden dann offensichtlich fester in das Polymer eingebunden und das Harz weist eine entsprechend höhere Hydrolysebeständigkeit auf. In diesem Versuchsabschnitt konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass mit den hochmolekularen Bestandteilen der elektrolysierten Ablauge eine stärkere Anhebung der Hydrolyseresistenz bewirkt wird als mit der entsprechenden Fraktion der nicht elektrolytisch behandelten Ablauge. Bislang ist es aber nicht gelungen die verbesserten Harzeigenschaften vollständig in die Plattenqualität umzusetzen. Besonders die nach wie vor schwächere Nassfestigkeit der LMUF-gebundenen Platten entspricht noch nicht den geforderten Normwerten.

1.7 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchung wurden Buchensulfitablaugen unter variierenden Bedingungen einer elektrolytischen Behandlung unterzogen. Hauptparameter der Elektrolyse sind Stromdichte und Verweilzeit, sowie in geringem Maße der pH-Wert. Ziel war die Aktivierung der Ligninbestandteile der Abblaugen in Bezug auf eine beschleunigte und vollständigere Vernetzung in Lignin-MUF-Harzmischungen zur Herstellung witterungsbeständiger Holzwerkstoffe. Die elektrolytisch modifizierten Abblaugen sollten fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen charakterisiert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde erstmals ein umfassender Vergleich der bestehenden Fraktionierungsmethoden für Sulfitablaugen durchgeführt. Anschließend wurde auf dieser Grundlage die Trennung mittels Ultrafiltration hinsichtlich des Projektzieles optimiert. Erst durch die erfolgreiche Entwicklung dieser Fraktionierungsmethode wurden, zusammen mit Anpassung der unterschiedlichen analytischen Verfahren, verlässliche Untersuchungsergebnisse ermöglicht und damit die analytische Verfolgung der elektrolytisch induzierten Modifikationen erreicht.

Die augenscheinlichste durch die Elektrolyse induzierte Änderung war in allen untersuchten Fällen die Absenkung des pH-Wertes durch Ausschleusung von Magnesiumionen aus dem Anolyten. Zusätzlich kann mit steigender Intensivierung der elektrochemischen Behandlung eine Zunahme des Molekulargewichtes aufgrund von Kondensationsreaktionen festgestellt werden. Die Kondensationsreaktionen finden bevorzugt bei hohen Stromdichten und kurzen bis mittleren Verweilzeiten statt. (Versuchsreihen 1+4). Eine lange Elektrolysedauer bei niedrigen Stromdichten führt dagegen zu einer verstärkten Fragmentierung (Versuchsreihe 2).

Aufgrund der pH-Wert-Beschränkung der Elektrolyse auf Werte unter pH 8 wurde zusätzlich die Sauerstoffoxidation der Abblaugen in einem Büchi-Laborautoklaven vorgenommen, wobei der pH-Wert in den stark alkalischen Bereich angehoben werden konnte. Durch stark alkalische Bedingungen ist eine intensive Fragmentierung der Lignine möglich.

Allerdings bewirken weder Kondensations- oder Fragmentierungsreaktionen der Lignosulfonate eine Anhebung des Gehaltes der wichtigsten funktionellen Gruppen. Besonders die Tatsache, dass keine zusätzlichen phenolischen OH-Gruppen entstehen ist nachteilig im Hinblick auf das Projektziel, da diese eine entscheidende Bedeutung für die Ringaktivierung und damit das Reaktionsverhalten der Lignine haben. Zur weiteren Optimierung wurden die Abblaugen in

Versuchsreihe 4 mittels einer 1 kD Ultrafiltrationsmembran in zwei Fraktionen getrennt (>1000 g/mol, <1000 g/mol). Durch die Abtrennung der niedermolekularen Ablaugenbestandteile wird der Einsatz einer annähernd reinen Ligninfraktion in den Harzabmischungen möglich.

Die Verarbeitungseigenschaften der LMUF bzw. LUF-Harze sind überwiegend gut. Allerdings bedingen eine hohe Ligninzusatzmenge bzw. die Verwendung von Ablaugen mit niedrigem pH-Wert eine Veränderung der Leimviskosität und einen zum Teil beschleunigten Aushärtungsbeginn. Dies muss bei der Handhabung berücksichtigt werden. Die thermische Analyse von MUF-Ligninsulfonsäure-Leimen hat gezeigt, dass es durch die Substitution von Melaminharzanteilen durch Lignin in jedem Fall zu einer Veränderung des Aushärtungsverhaltens kommt. Zunehmende Ligninanteile führen generell zu einer Reduzierung der Reaktionsenthalpie. Elektrolytisch gewonnene Ligninsulfonsäure bedingt, besonders bei Einsatzmengen über 10%, eine früher einsetzende Vernetzungsreaktion als bei Zusatz von unverändertem Lignin. Dieser Vorgang ist offensichtlich auf den niedrigeren pH-Wert der Ligninsulfonsäure und nicht auf oxidativ induzierte Veränderungen von funktionellen Gruppen zurückzuführen. Die Hydrolysebeständigkeit des MUF-Harzes kennzeichnet seine Eignung für die Herstellung von Holzwerkstoffen im Außenbereich. Innerhalb des Projektes wurde eine Methode weiterentwickelt mit der die Hydrolysebeständigkeit der gehärteten Harze abgeschätzt werden kann. Wie die Untersuchungen zeigen, wird durch den Zusatz der Gesamtablage in jedem Fall die Hydrolysebeständigkeit herabgesetzt. Die durchgeführten Versuche bestätigen weiterhin, dass die Verbesserung der LMUF-Copolymerisate bei Zusatz von elektrolysierter Ablauge lediglich auf den niedrigeren pH-Wert des Lignins zurückzuführen ist. Auch veränderte Härtingsbedingungen (Härtungsdauer, Härtingstemperatur, pH-Wert der Leimflotte) führen nicht zur Steigerung der LMUF-Qualität auf das MUF-Standardniveau. Eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit von LMUF- aber auch von LUF-Harzgemischen wird jedoch erreicht, wenn die niedermolekularen Ablaugenbestandteile zuvor mittels Ultrafiltration abgetrennt werden. Eine besonders deutliche Verbesserung der Hydrolyseresistenz ergeben dabei die höhermolekularen Anteile der elektrolytisch behandelten Ablauge.

Mit den bislang eingesetzten LMUF-Leimen lassen sich Spankuchen mit ausgezeichneten Kaltklebrigkeiten erzeugen. Die hergestellten Laborspanplatten weisen zum Teil bessere Trockenfestigkeiten als MUF-verleimte Produkte auf. Darüber hinaus wird durch die Ligninzugabe eine teilweise deutliche Senkung der Formaldehydemission erzielt. Wie die Dickenquel-

lung und die Nassquerzugfestigkeit der Spanplatten allerdings zeigen, bewirkt der Ligninzusatz hinsichtlich der Nassfestigkeit eine Qualitätseinbuße. Dem konnte durch den Einsatz von elektrolytisch behandelter oder sprühgetrockneter Ablauge in MUF-Leimen nicht entgegengewirkt werden. Unter Verwendung hochmolekularer Abaugenbestandteile wurden Klebstoffe mit einer deutlich besseren Hydrolysebeständigkeit als bei Einsatz der Gesamtablauge erhalten, wobei die hochmolekularen Bestandteile der elektrolysierten Ablauge deutliche Vorteile gegenüber die nicht behandelten Ablauge aufweisen. Allerdings zeigen die mit diesen Leimmischungen hergestellten Spanplatten weiterhin eine gegenüber dem Standardprodukt verminderte Nassfestigkeit.

2 **Anhang**

Vorträge und Publikationen

- 2.1 R. Lehnert and O. Ringena. Influence of electrochemical treatment on magnesium lignosulfonates. 8th EWLP 2004, Riga, 119-122.
 - 2.2 R. Lehnert and R. Janzon. Hydrolysebeständigkeit von Klebharzen. 2. Holzwerkstoff-Workshop 2004, Hamburg.
 - 2.3 O. Ringena, R. Lehnert and B. Saake. Isolation and fractionation of lignosulfonates by amine extraction and ultrafiltration: a comparative study. *Holzforschung* (accepted 01/05).
 - 2.4 O. Ringena, R. Lehnert and B. Saake. Characterization of electrolyzed magnesium spent sulfite liquor. *Holzforschung* (submitted for publishing).
-